ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 6 AVRIL 1914.

PRÉSIDENCE DE M. P. APPELL.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** annonce à l'Académie qu'en raison des fêtes de Pâques la séance du lundi 13 est remise au mardi 14 avril.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'emploi de l'oxyde manganeux pour la catalyse des acides : préparation d'aldéhydes et d'acétones pentaméthyléniques. Formation des cyclopentylamines.* Note de MM. **Paul Sabatier** et **A. Mailhe**.

Dans une récente Communication, nous avons indiqué que l'oxyde manganeux peut être avantageusement employé comme catalyseur des acides pour préparer les acétones forméniques ou arylforméniques ([1]). Cet oxyde peut, de la même manière, servir à la préparation des aldéhydes, ainsi qu'à celle des acétones pentaméthyléniques.

Préparation des aldéhydes. — Nous avons montré antérieurement que les acides forméniques ou arylacétiques peuvent, sous l'action de l'acide formique, en présence d'*oxyde titanique* à 300°, être réduits régulièrement en aldéhydes correspondants ([2]). Les résultats obtenus sont satisfaisants, mais l'emploi de l'oxyde titanique présente quelques inconvénients. On doit se servir non d'oxyde calciné à haute température, mais seulement d'oxyde

---

([1]) Paul Sabatier et A. Mailhe, *Comptes rendus*, t. 158, 1914, p. 830.
([2]) Paul Sabatier et A. Mailhe, *Comptes rendus*, t. 154, 1912, p. 561.

précipité, tel que le fournit l'action de l'ammoniaque sur le chlorure titanique, puis séché au-dessous de 350° [1]. Employé comme catalyseur des acides, cet oxyde est assez rapidement noirci par des produits charbonneux qui diminuent son activité et, pour le régénérer, on ne peut songer à le calciner : il faut recourir à une méthode longue et pénible.

Nous avons vérifié que l'*oxyde manganeux*, issu du carbonate manganeux, peut remplacer l'oxyde titanique comme catalyseur dans la réduction formique des acides et qu'il conserve très longtemps son aptitude catalytique. Sa valeur commerciale est d'ailleurs tout à fait minime.

L'opération est conduite comme avec l'oxyde titanique, mais à une température un peu plus élevée, généralement comprise entre 300° et 360°. L'acide qu'on veut réduire est introduit dans le tube à catalyse, en même temps qu'un volume double d'acide formique. Les portions de ce dernier acide, qui ne sont pas utilisées par la réduction, sont totalement détruites en produits gazeux [2].

Dans le produit condensé, on élimine l'eau formée et, par un fractionnement très aisé, on sépare l'aldéhyde de l'acide non transformé. L'aldéhyde peut être obtenu tout à fait pur, par l'intermédiaire de sa combinaison cristallisée avec le bisulfite de sodium.

L'*acide isovalérique* $(CH^3)^2CH.CH^2.CO^2H$ (qui bout à 176°) nous a donné, avec un rendement voisin de 50 pour 100 de la quantité théorique, l'*isovaléral* $(CH^3)^2CH.CH^2.CO.H$ (qui bout à 92°).

L'*acide caproïque normal* $C^6H^{12}O^2$ (qui bout à 205°) a fourni avec le même rendement l'*aldéhyde caproïque* $C^5H^{11}.CO.H.$ (qui bout à 128°). Il n'y a eu aucune production appréciable de l'acétone symétrique, la *dipentylcétone* (qui bout à 225°).

L'*acide œnanthylique* ou *heptanoïque* $C^7H^{14}O^2$ (qui bout à 223°) nous a donné, avec un rendement supérieur à 60 pour 100, l'*heptanal* $C^6H^{13}.CO.H$ (qui bout à 152°).

L'*acide caprylique* ou *octanoïque* $C^8H^{16}O^2$ (qui bout à 236°) a fourni, avec un rendement identique, l'*octanal* $C^7H^{15}.CO.H$, qui bout sans décomposition appréciable à 167°-170°, sous 760^{mm}.

L'*acide pélargonique* ou *nonanoïque* $C^9H^{18}O^2$ (qui bout à 253°) a donné, avec un rendement voisin de 70 pour 100, le *nonylal* $C^8H^{17}.CO.H$, qui

---

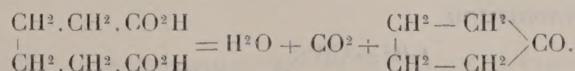
(1) Paul Sabatier et A. Mailhe, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8e série, t. XX, 1910, p. 325.

(2) Paul Sabatier et A. Mailhe, *Comptes rendus*, t. 152, 1911, p. 1212.

bout sans décomposition notable à 185°, sous 760mm. Nalbaum et Stephan avaient indiqué 80°-82° comme point d'ébullition sous 13mm (1).

De même, à partir de l'*acide phénylacétique* $C^6H^5.CH^2.CO^2H$ (qui fond à 76°,5 et bout à 265°), nous avons isolé, avec un rendement supérieur à 50 pour 100, le *phényléthanal* $C^6H^5.CH^2.CO.H$ (qui bout à 193°).

Préparation de la cyclopentanone. — La calcination du sel de calcium de l'*acide adipique* fournit la *cyclopentanone* (2). On pouvait donc prévoir que les vapeurs du même acide, catalysées sur un oxyde actif, fourniraient cette acétone. D'ailleurs Aschan avait indiqué que l'acide adipique, distillé lentement dans une atmosphère d'anhydride carbonique, se scinde en cyclopentanone, selon la formule (3)



$$\begin{matrix} CH^2.CH^2.CO^2H \\ | \\ CH^2.CH^2.CO^2H \end{matrix} = H^2O + CO^2 + \begin{matrix} CH^2 - CH^2 \\ | \\ CH^2 - CH^2 \end{matrix} \Big> CO.$$

L'emploi de catalyseurs ne pouvait que favoriser un dédoublement si aisé.

Nous sommes partis d'acide adipique, préparé très facilement par oxydation nitrique du cyclohexanol ou de la cyclohexanone. Il fond à 149°.

Nous avons vérifié que ses vapeurs, entraînées par un courant d'anhydride carbonique à travers un tube vide chauffé au-dessus de 500°, se scindent partiellement selon la formule inscrite ci-dessus. Le rendement en cyclopentanone est d'environ 20 pour 100 de la dose théorique.

Le tube étant garni d'*oxyde de thorium*, le dédoublement de l'acide se produit à température plus basse. Déjà bien caractérisé à 300°, il est rapide à 350°, où la destruction de l'acide adipique a été sensiblement totale. On obtient de la cyclopentanone, accompagnée d'un liquide brun verdâtre, qui passe à la distillation au-dessus de 250°. Ce liquide, qui forme à peu près le quart du produit condensé, paraît être un produit de condensation de la cyclopentanone.

Les résultats sont meilleurs avec l'oxyde manganeux qui, à 350°, réalise le dédoublement total de l'acide adipique, sans aucune production accessoire notable. On recueille ainsi, avec un rendement pratique voisin de 80 pour 100, la *cyclopentanone* C^5H^8O, liquide incolore, à odeur de menthe, qui bout à 130°.

---

(1) Nalbaum et Stephan, *Ber. chem. Ges.*, t. XXXIII, 1900, p. 2303.

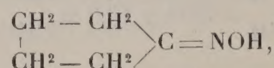
(2) Wislicenus et Hentschel, *Ann. Chem. Pharm.*, t. CCLXXV, 1893, p. 312.

(3) Aschan, *Chemie der alicyklischen Verbind.* Brauschweig, 1905, p. 488.

Elle est assez soluble dans l'eau, et elle en dissout elle-même à froid environ le cinquième de son volume. La dissolution ainsi obtenue commence à distiller vers 93°. Le chlorure de calcium fondu en sépare la cyclopentanone pure.

Nous avons préparé son oxime en chauffant pendant une heure, dans un appareil à reflux, sa solution alcoolique avec les doses théoriques de chlorhydrate d'hydroxylamine et de soude caustique. On sépare par distillation la majeure partie de l'alcool : le liquide refroidi se sépare en deux couches. Dans la couche supérieure décantée, on élimine ce qui distille au-dessous de 100° ; par refroidissement, on obtient un dépôt abondant d'oxime cristallisée. La couche aqueuse inférieure est agitée avec un excès d'éther qui dissout la majeure partie de l'oxime qui y était dissoute.

La cyclopentanonoxime

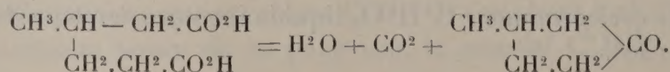


déjà préparée par Wislicenus et Hentschel (*loc. cit.*), se présente en cristaux brillants qui fondent à 58°,5 ; elle bout sans décomposition à 196°. Elle est assez soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Préparation de la β-méthylcyclopentanone. — Semmler l'a isolée par calcination du sel de calcium de l'*acide β-méthyladipique* [1]. On pouvait donc prévoir que la catalyse de ce dernier acide permettrait de préparer la même acétone.

Nous avons préparé facilement l'acide β-méthyladipique en oxydant à chaud, au moyen d'acide azotique concentré additionné du quart de son volume d'eau, le *paraméthylcyclohexanol* ou la *paraméthylcyclohexanone*, formés très commodément par l'hydrogénation directe du paracrésol [2]. Ce sont des cristaux blancs, légers, qui fondent à 89°.

Les vapeurs de cet acide, entraînées par un courant d'anhydride carbonique sur l'oxyde manganeux à 350°, sont dédoublées, sans aucune complication, selon la formule



(1) SEMMLER, *Ber. chem. Ges.*, t. XXV, 1892, p. 3517.

(2) PAUL SABATIER et A. MAILHE, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8e série, t. X, 1907, p. 556.

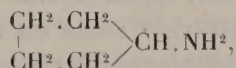
On obtient, avec un excellent rendement pratique, la β-*méthylcyclopentanone*, ainsi préparée sous forme racémique. C'est un liquide incolore, à odeur de menthe, qui bout à 144°. Elle est soluble dans l'eau. Comme son isomère la cyclohexanone, et comme la cyclopentanone, elle donne une combinaison cristallisée avec le bisulfite de sodium.

Nous avons préparé son oxime, comme celle de la cyclopentanone. On obtient des cristaux qui fondent graduellement de 60° à 70°, et qui sont en réalité, d'après Semmler, un mélange de deux stéréoisomères.

Préparation des cyclopentylamines. — Nous avons préparé les cyclopentylamines et les β-méthylcyclopentylamines en soumettant les cétoximes à l'hydrogénation directe sur le nickel, selon la méthode indiquée par l'un de nous (¹).

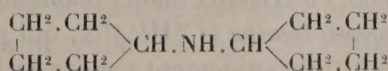
Les vapeurs de la cyclopentanonoxime étant entraînées par un excès d'hydrogène sur une traînée de nickel réduit, maintenu vers 180°, on observe un dégagement important de gaz ammoniac. La réaction produit de l'eau, ainsi qu'une certaine proportion de cyclopentanone régénérée par hydratation, et un mélange des trois amines primaire, secondaire et tertiaire. L'eau est éliminée par décantation après addition de potasse solide. Il est ensuite aisé par fractionnement d'isoler les trois amines. L'amine secondaire est la plus abondante et représente à peu près la moitié du produit; l'amine primaire et l'amine tertiaire sont en quantités à peu près égales, voisines du quart.

La *cyclopentylamine*



qui est isomère de la pipéridine, avait été isolée antérieurement en réduisant l'oxime par le sodium et l'alcool (²). C'est un liquide incolore d'odeur forte, qui bout à 106°. Il est miscible à l'eau en toutes proportions. Sa réaction alcaline est très intense. Le sulfate, très soluble dans l'eau, est insoluble dans l'alcool.

La *dicyclopentylamine*

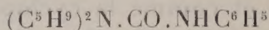


n'avait jamais été décrite. C'est un liquide incolore d'odeur vireuse intense,

(¹) A. Mailhe, *Comptes rendus*, t. 141, 1905, p. 113.

(²) Wislicenus et Hentschel, *Ann. Chem. Pharm.*, t. CCLXXV, 1893, p. 326.

qui bout à 205°-210° : il bleuit fortement le tournesol et se colore peu à peu à l'air. Par l'action de l'isocyanate de phényle, la dicyclopentylamine fournit la *dicyclopentylphénylurée*



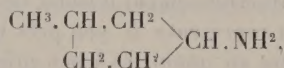
$$(C^5H^9)^2N.CO.NHC^6H^5$$

qui recristallise de l'alcool en cristaux incolores fondant à 128°.

La *tricyclopentylamine* $(C^5H^9)^3N$ est un liquide de réaction très alcaline et d'odeur vireuse, qui bout au voisinage de 320°. Il se colore très rapidement par oxydation au contact de l'air.

De la même manière, les vapeurs de la β-*méthylcyclopentanonoxime*, entraînées par un excès d'hydrogène sur le nickel à 180°, donnent lieu à une hydrogénation régulière, avec élimination de gaz ammoniac. Dans le produit condensé, on sépare l'eau par addition de potasse solide et l'on fractionne la couche supérieure liquide qui contient, à côté d'un peu de méthylcyclopentanone régénérée par hydratation de l'oxime, le mélange des trois amines primaire, secondaire et tertiaire. L'amine secondaire constitue de beaucoup la portion la plus importante.

La β-*méthylcyclopentylamine*

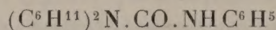


CH³.CH.CH² ╲
      | >CH.NH²,
CH².CH² ╱

isomère de la cyclohexylamine, est un liquide incolore d'odeur végétale et ammoniacale qui bout à 124°-125° : elle est très soluble dans l'eau. Ses propriétés avaient été bien définies par Markownikow (¹).

La *di*-β-*méthylcyclopentylamine* $(C^6H^{11})^2NH$, qui est isomère de la dicyclohexylamine, n'avait jamais été décrite. C'est un liquide incolore d'odeur vireuse, de réaction très alcaline : elle bout à 220°-225°.

Par action de l'isocyanate de phényle, elle fournit la *di*-β-*méthylcyclopentylphénylurée*



$$(C^6H^{11})^2N.CO.NHC^6H^5$$

qui recristallise de l'alcool en cristaux blancs mamelonnés fondant à 73°.

La *tri*-β-*méthylcyclopentylamine* $(C^6H^{11})^3N$, qui passe à la distillation au-dessus de 340°, brunit très rapidement par oxydation au contact de l'air.

Cette aptitude de l'oxyde manganeux à servir avantageusement de catalyseur de dédoublement dans un grand nombre de cas, mérite d'être rapprochée

---

(¹) MARKOWNIKOW, *Chem. Centralblatt*, t. I, 1899, p. 1212.

de l'activité si remarquable et si bien caractérisée des composés manganeux comme catalyseurs d'oxydation et du rôle capital que la présence de petites doses de manganèse joue dans les oxydases, comme l'ont établi les beaux travaux de G. Bertrand (¹).

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le trioxyde de potassium et la stabilité des peroxydes alcalins.* Note de M. **R. de Forcrand.**

J'ai indiqué récemment (²) que la chaleur de formation du tétroxyde K^2O^4 est seulement de $+133^{Cal},74$, tandis que le tétroxyde de cæsium donne $+141^{Cal},46$, et j'ai montré comment on peut déjà, avec ces seules données, avoir une idée de la chaleur de suroxydation totale des quatre protoxydes alcalins.

Pour préciser davantage, j'ai étudié le trioxyde de potassium.

I. Ce composé, K^2O^3, a déjà été décrit.

La méthode de W. Holt et W.-E. Sims (³) (action de l'oxyde azoteux sur le potassium fondu), ne m'a donné aucun résultat simple, car je n'ai pas pu éviter la formation, et en proportions notables, de sels oxygénés de l'azote.

Celle de M. Joannis (⁴) (action de l'oxygène à froid sur la solution ammoniacale de potassammonium) ne lui a donné que des produits dont la composition correspondait *à peu près* à la formule K^2O^3. Elle est certainement d'une application difficile.

Mais déjà la connaissance du nombre total : $+46^{Cal},94$ pour le passage de K^2O à K^2O^4 permet d'affirmer que la chaleur de fixation de O sur K^2O^3 est faible. En effet, ce nombre 46,94 doit se répartir inégalement entre les trois oxydations successives de K^2O, la dernière dégageant beaucoup moins de chaleur que la seconde, et celle-ci moins que la première. On peut donc espérer que la dissociation de K^2O^4 fournira K^2O^3 à une température assez peu élevée pour que la réaction soit pratiquement possible.

Nous connaissons d'ailleurs une analogie. M. Rengade a indiqué (⁵) que

(¹) G. Bertrand, *Comptes rendus*, t. 124, 1897, p. 1032 et 1355.

(²) *Comptes rendus*, t. 158, 1914, p. 843.

(³) *J. Chem. Soc.*, t. LXV, 1894, p. 432.

(⁴) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8ᵉ série, t. VII, janvier 1906.

(⁵) Thèse de doctorat ès sciences, Paris, 1907, p. 69.

le tétroxyde de rubidium a, à 600°, alors qu'il est encore solide, une tension de 30mm de mercure, ce qui déjà permet d'évaluer le passage de Rb^2O^3 à Rb^2O^4 à 12Cal ou 13Cal environ. Bien plus, M. Rengade a obtenu Rb^2O^3 par dissociation de Rb^2O^4 à 550°, en faisant constamment le vide dans l'appareil.

Or, d'après ce que nous savons sur ces métaux, s'il y a une différence entre le potassium et le rubidium à cet égard, elle doit se traduire par une dissociation plus facile de K^2O^4, à une température inférieure à 550°, c'est-à-dire avant le point où les nacelles d'aluminium ne résistent plus aux peroxydes alcalins.

II. L'expérience a tout à fait justifié ces prévisions.

Chauffé dans le vide, K^2O^4 donne une tension à peine sensible à 385°, alors qu'il est encore solide.

Il devient pâteux à partir de 420°, et fond à 440°.

Plus haut, à 480°, sa tension est notable et se mesure par des centimètres de mercure. Mais cette tension n'est pas fixe pour une température donnée, car K^2O^4 fondu dissout K^2O^3 formé et donne un liquide homogène. Le système est divariant; la tension dépend donc de l'espace vide de l'appareil pour un poids constant de K^2O^4.

J'ai fait quelques mesures, à cette température de 480°, maintenue fixe par un chauffe-tube électrique, en faisant varier le volume de l'espace libre dans les rapports : $10^l,27$, $3^l,62$ et $1^l,09$ pour $\frac{1}{10}$ de molécule-gramme de K^2O^4. Les tensions mesurées étaient respectivement : 64mm, 85mm et 105mm, et la fraction de K^2O^3 formé pour une molécule : 0,433, 0,207 et 0,055. La courbe construite avec ces trois points va rejoindre le point : *cent pour cent de* K^2O^3 *formé* pour une pression nulle, et cela suivant une ligne sensiblement droite ([1]).

Elle montre qu'à cette température une pression d'oxygène de 115mm (soit les $\frac{15}{100}$ environ d'une atmosphère) suffit pour empêcher complètement la dissociation, et que par suite on peut encore préparer K^2O^4 à 480° dans un courant d'air atmosphérique, où la tension de l'oxygène est de $\frac{21}{100}$; mais à une température un peu plus élevée, vraisemblablement vers 490° ou 500°, l'air atmosphérique serait insuffisant.

Au point de vue qui nous occupe ici spécialement, il est certain qu'en

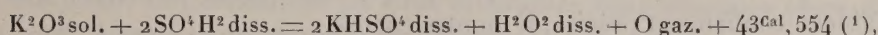
([1]) Cette courbe est en somme celle de la solubilité de l'oxygène dans K^2O^3 fondu à cette température de 480°.

maintenant, à cette température de 480°, une pression très faible, 1^{mm} environ, en faisant constamment le vide dans l'appareil, on obtiendra la décomposition complète de K^2O^4 en K^2O^3.

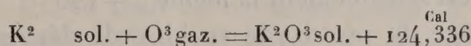
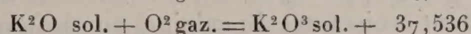
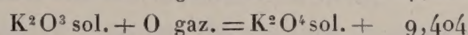
En fait, on atteint ce résultat en quelques minutes par cette méthode.

Le produit est une masse fondue, nettement cristallisée, brune à chaud, jaune à froid. C'est du trioxyde K^2O^3 pur (trouvé : 61,93 et 61,64 pour 100 de potassium, au lieu de 61,96 pour K^2O^3 et 55,0 pour K^2O^4).

III. Ce trioxyde a été dissous dans l'acide sulfurique étendu en prenant les précautions indiquées précédemment pour dissoudre K^2O^4. J'ai obtenu ainsi, vers + 15° :


$$K^2O^3\text{sol.} + 2SO^4H^2\text{diss.} = 2KHSO^4\text{diss.} + H^2O^2\text{diss.} + O\text{ gaz.} + 43^{Cal},554$$ (1),

d'où l'on tire immédiatement :


$$K^2\ \text{sol.} + O^3\text{gaz.} = K^2O^3\text{sol.} + 124^{Cal},336$$

$$K^2O\ \text{sol.} + O^2\text{gaz.} = K^2O^3\text{sol.} + 37,536$$

$$K^2O^3\text{sol.} + O\ \text{gaz.} = K^2O^4\text{sol.} + 9,404$$

Ainsi, la différence + 46,94 qui représente le passage de K^2O à K^2O^4 se répartit très inégalement entre les trois oxydations successives, la dernière correspondant au cinquième de ce nombre seulement, soit 9,404.

Il est certain qu'il doit en être de même des deux autres et que le passage de K^2O à K^2O^2 doit donner environ + 22^{Cal}, tandis qu'on aurait seulement + 15,536 environ de K^2O^2 à K^2O^3. D'ailleurs, la fixation de O sur Na^2O dégageant + 19,03, il était déjà très probable qu'on aurait environ + 22 de K^2O à K^2O^2.

Pour le cæsium, pour lequel on connaît seulement la différence totale : + 58,76, de Cs^2O à Cs^2O^4, on admettra un partage de cette différence suivant la même loi que pour le potassium.

Enfin, on partagera de la même manière, pour le rubidium, la différence moyenne + 54^{Cal},10.

IV. Et finalement on arrive au Tableau suivant, qui résume les chaleurs de formation des protoxydes et peroxydes alcalins :

---

(1) Moyenne entre 43,845 et 43,263.

$Na^2 + O$	$+100,70$	$K^2 + O$	$+86,80$
$Na^2O + O$	$+19,03$	$K^2O + O$	$+22,00$ env.
$Na^2O^2 + O$	$+7,00$ env. (¹)	$K^2O^2 + O$	$+15,54$ env.
$Na^2O^3 + O$	$+3,27$ env.	$K^2O^3 + O$	$+9,40$
Total :	$+130,00$ env.	Total :	$+133,74$
$Rb^2 + O$	$+83,50$	$Cs^2 + O$	$+82,70$
$Rb^2O + O$	$+24,10$ env.	$Cs^2O + O$	$+25,00$ env.
$Rb^2O^2 + O$	$+18,00$ env.	$Cs^2O^2 + O$	$+19,76$ env.
$Rb^2O^3 + O$	$+12,00$ env.	$Cs^2O^3 + O$	$+14,00$ env.
Total :	$+137,60$ env.	Total :	$+141,46$ env.

Indépendamment des conséquences précédemment énoncées, que ce Tableau confirme et précise, il montre encore :

1° Que la chaleur de formation, à partir des éléments, des quatre trioxydes alcalins est sensiblement la même : $+126^{Cal}$;

2° Que le passage du protoxyde au bioxyde dégage des quantités de chaleur régulièrement croissantes du calcium au cæsium :

Ca.	Li^2.	Sr.	Ba.	Ra.	Na^2.	K^2.	Rb^2.	Cs^2,
$+4,11$	$+7,97$	$+13,07$	$+18,36$	$+18,7$	$+19,03$	$+22,0$	$+24,1$	$+25,0$

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'azoture de fer.* Note de MM. G. Charpy et S. Bonnerot.

On sait que le fer soumis à l'action d'un courant de gaz ammoniac à chaud devient cassant par suite de la production d'un azoture. Nous avons cherché à obtenir quelques données numériques sur la formation et la décomposition de ce corps qui, indépendamment de son influence sur les propriétés des fers et aciers, paraît jouer un rôle dans certains procédés de synthèse de l'ammoniac.

L'azoture de fer Fe^2Az a été obtenu par Fowler en faisant agir le gaz ammoniac sur les chlorure ou bromure ferreux, sur l'amalgame de fer et le fer réduit. Nous avons cherché si le même corps prenait naissance dans l'action de l'ammoniac sur les produits métallurgiques.

(¹) Les nombres suivis du mot *environ* (env.) sont déduits par analogie et ne présentent évidemment pas le même degré de certitude que les autres, déterminés directement. Je crois cependant qu'ils peuvent être considérés comme exacts à 1 ou 2 Calories près.

Formation de l'azoture de fer. — La surface du fragment de fer ou d'acier soumis à l'action du gaz ammoniac au rouge commence par durcir, puis il s'y produit des fissures, et enfin une exfoliation qui en détache des parcelles de quelques dixièmes de millimètre d'épaisseur, dont la composition est très voisine de la formule Fe^2Az. En opérant sur des copeaux très fins de métal ($\frac{1}{10}$ de millimètre d'épaisseur), on arrive sans difficulté à les transformer complètement en azoture.

L'absorption de l'azote est extrêmement lente au-dessous de 500° et s'accentue rapidement au-dessus de cette température. La formation d'azoture étant limitée par l'action inverse (réduction de l'azoture par l'hydrogène), il faut, si l'on veut arriver à la transformation complète, opérer dans un courant de gaz d'autant plus rapide que la température est plus élevée. Les conditions les plus favorables sont obtenues entre 650° et 700°. A cette température, des copeaux de $\frac{1}{10}$ de millimètre d'épaisseur se transforment en azoture en 2 heures environ; il faut environ 15 heures à 600°, et, au bout de ce même temps, à 500°, on n'a transformé que 10 pour 100 environ du métal. Au-dessus de 700°, il est très difficile d'obtenir des transformations complètes.

Si le métal employé contient du carbone, comme cela arrive toujours avec les produits métallurgiques, ce métalloïde est entraîné à l'état de composés cyanés, de sorte qu'on obtient finalement de l'azoture de fer; même avec une fonte à 3 pour 100 de carbone, la décarburation a été complète sous l'influence de l'ammoniac.

Réduction de l'azoture de fer par l'hydrogène. — L'azoture de fer est réduit par l'hydrogène avec production d'ammoniac à partir de 350° et même un peu au-dessous. La vitesse de réaction augmente rapidement quand la température s'élève et devient très grande vers 500° à 600°. A ces températures, la décomposition était totale au bout de 15 minutes de chauffage, tandis que, dans les mêmes conditions, on n'obtenait au bout de ce temps que 10 pour 100 de l'azote combiné en opérant à 350° et 20 pour 100 environ à 400°.

L'ammoniac dégagé peut être facilement recueilli et titré, et c'est ce procédé que nous avons suivi, conjointement avec les variations de poids, pour déterminer les proportions d'azote absorbées dans différentes circonstances.

Décomposition de l'azoture de fer par chauffage dans l'azote. — L'azoture de fer chauffé dans l'azote à la pression atmosphérique ne commence à se

décomposer qu'au-dessus de 550°. D'une série d'expériences comportant des chauffages prolongés à différentes températures, il semble résulter que si, au-dessus de 600°, on obtient facilement la décomposition complète en un temps d'autant plus court que la température est plus élevée, il n'en est pas de même à 600° et au-dessous; à ces températures, même en prolongeant beaucoup le chauffage, on ne dégage que la moitié de l'azote combiné au fer, ce qui conduirait à admettre l'existence d'un composé Fe^4Az, plus stable que Fe^2Az.

Nous avons effectué de nombreux essais de chauffage de l'azoture en vase clos, dans des atmosphères d'azote préalablement comprimé pour chercher si la décomposition serait limitée par une pression suffisante. Aux pressions les plus élevées que nous ayons pu obtenir, soit 18^{atm} environ, et aux températures comprises entre 600° et 800°, la décomposition se poursuivait sans limite, quoique avec une vitesse moindre sous les pressions élevées.

Dans les mêmes conditions, nous avons constaté que le fer, chauffé dans l'azote comprimé à 18^{atm}, n'absorbait pas ce gaz, même lorsqu'il était employé à l'état de fer réduit par l'hydrogène dans l'appareil même.

Conclusions. — D'après ce qui précède, les produits ferreux métallurgiques peuvent être transformés en azoture de fer par l'action de l'ammoniac. Mais si l'on tient compte des observations décrites ci-dessus au sujet des conditions de formation et de décomposition de ce corps, il ne semble pas possible qu'il puisse exister dans les fers, fontes ou aciers tels que les produit l'industrie. Les petites quantités d'azote qu'on peut doser dans ces métaux et auxquelles certains expérimentateurs ont attribué une influence considérable sur les propriétés mécaniques doivent donc y exister, soit à l'état occlus; soit, ce qui paraît plus probable, à l'état de combinaison avec un élément autre que le fer.

M. **George-E. Hale** adresse les fascicules n°s 70-76 des *Contributions from the Mount Wilson Solar Observatory*.

CORRESPONDANCE.

M. **Émile Yung**, élu Correspondant pour la Section d'Anatomie et Zoologie, adresse des remercîments à l'Académie.

ASTRONOMIE. — *Observations de la comète Kritzinger (1914 a), faites à l'équatorial coudé de l'Observatoire de Nice.* Note de M. A. **Schaumasse**, présentée par M. A. Bassot.

tes. 14.	Temps moyen de Nice.	Δ AR.	Δ D.	Nombre de comp.	AR apparente.	Log. fact. parall.	Déclinaison apparente.	Log. fact. parall.	★.
	h m s	m s	′ ″		h m s		° ′ ″		
rs. 30....	15.34.38	+0.31,54	−7.36,7	18:12	16.14.45,41	$8,252_n$	−8.59.32,9	0,846	1
30....	16. 2.58	−0.20,86	+1.12,2	18:12	16.14.49,31	8,541	−8.58.51,6	0,846	2
31....	15. 5.48	+0. 9,65	+4.38,1	18:12	16.17.48,81	$8,845_n$	−8.27.59,3	0,843	3
il. 4.....	15.15. 7	−0. 5,49	−3.27,3	18:12	16.30.41,97	$8,666_n$	−6. 6.54,7	0,829	4

Positions moyennes des étoiles de comparaison.

★.	Gr.	AR moyenne 1914,0.	Réduction au jour.	Déclin. moyenne 1914,0.	Réduction au jour.	Autorités.
		h m s	s	° ′ ″	″	
1........	8,3	16.14.12,07	+1,80	− 8.51.39,3	−16,9	A.G., Wien-Ott. 5660
2........	9,5	16.15. 8,37	+1,80	− 8.59.46,9	−16,9	Rapp. à AG Wien-Ott. 5688
3........	7,5	16.17.37,35	+1,81	− 8.32.20,4	−17,0	A.G., Wien-Ott. 5677
4........	8,9	16.30.45,60	+1,86	− 6. 3.10,0	−17,4	A.G., Strasbourg 5699

Remarque. — La comète, de gr. 11, est une nébulosité très diffuse, de 2′ environ d'étendue, avec une faible condensation mal définie, qui ressort peu. On aperçoit une trace d'allongement dans le sens du mouvement diurne.

ASTRONOMIE. — *Éléments de la comète 1914 a (Kritzinger).* Note de M. **Paul Bruck**, présentée par M. Bigourdan.

Ces éléments ont été calculés à l'aide des trois observations suivantes : Vienne, 30 mars; Besançon, 31 mars et 1[er] avril. Il n'a pas été tenu compte de la parallaxe ni de la réfraction.

Passage au périhélie : 1914, juin, 2,697 t. m. Paris.

Distance du périhélie au nœud.............	70° 4′ 26″	1914,0
Longitude du nœud.........................	198.50.42	1914,0
Inclinaison................................	23.49.41	1914,0

Log. distance périhélique : 0,08768.

ASTRONOMIE. — *Observations et calcul des éléments paraboliques de la comète 1914a (Kritzinger), faits à l'Observatoire de Besançon.* Note de M. P. **Chofardet**, présentée par M. Bigourdan.

Dates. 1914.	Temps moyen de Besançon.	Δ*R*.	Δ*P*.	Nombre de compar.	Ascension droite apparente.	Log. fact. parallaxe.	Dist. polaire apparente.	Log. fact. parallaxe.	★
Mars 31..	14h26m40s	+0m 4s,97	− 3′49″,4	12: 9	16h17m44s,13	$9,124_n$	98°28′48″,0	$0,859_n$	a
Avril 1..	15.21. 1	−0.34,99	− 6.28,5	10: 9	16.20.59,81	$8,576_n$	97.54.13,7	$0,859_n$	b

Positions des étoiles de comparaison pour 1914,0.

★.	Gr.	Ascension droite moyenne.	Réduction au jour.	Dist. polaire moyenne.	Réduction au jour.	Autorité.
a.....	7,5	16h17m37s,35	+1s,81	98°32′20″,4	+17″,0	A.G. Wien-Ottakring, 5677
b.....	8,4	16.21.32,98	+1,82	98. 0.25,2	+17,0	Id. 5699

Remarques. — La comète apparaît comme une pâle nébulosité, de 12e grandeur, large de 45″ et pourvue d'une faible condensation. Un prolongement de la chevelure semble se dessiner vers l'WSW.

Le 1er avril, le ciel est légèrement vaporeux.

Ces observations sont faites à l'équatorial coudé de 0m,33 d'ouverture.

A l'aide d'une observation du 30 mars, de Vienne, et avec mes observations ci-dessus des 31 mars et 1er avril, j'ai calculé les éléments paraboliques provisoires de la comète suivants :

T = 1914 Juin 3,5230 (t. m. de Paris).

Distance du périhélie au nœud	$\omega =$	71°.15′.30″
Longitude du nœud	☊ =	198.52.23
Inclinaison de l'orbite	$i =$	23.51.38
Log. distance périhélie	$\log q =$	0,08280

Pour une première première approximation, il n'a pas été tenu compte de l'aberration, ni de la parallaxe.

ASTRONOMIE. — *Observations de la comète Kritzinger (1914 a), faites à l'équatorial coudé de l'Observatoire de Lyon.* Note de M. J. Guillaume, présentée par M. B. Baillaud.

Dates. 1914.	Temps moyen de Lyon.	Δα.	Δδ.	Nombre de compar.	α apparente.	Log. fact. parallaxe.	δ apparente.	Log. fact. parallaxe.	★.
	h m s	m s	′ ″		h m s		° ′ ″		
ars 31.....	16.26.26	»	+6.36,3	: 6	»	»	−8.26. 1,0	+0,850	*a*
» 31.....	16.35.15	+0.21,02	»	6:	16.18. 0,25	+8,970	»	»	*a*
vril 4.....	15. 9.39	−0. 4,46	−3.12,1	10:11	16.30.42,98	−8,684	−6. 6.39,5	+0,838	*b*
» 4.....	16. 8.54	+0. 3,41	−1.39,0	5: 8	16.30.50,85	+8,765	−6. 5. 6,4	+0,837	*b*

Position des étoiles de comparaison.

★.	α moyenne 1914,0.	Réduction au jour.	δ moyenne 1914,0.	Réduction au jour.	Autorités.
	h m s	s	° ′ ″	″	
a.......	16.17.37,35	+1,88	−8.32.20,4	−16,9	A.G. Wien-Ottakring, 5677
b.......	16.30.45,58	+1,86	−6. 3.10,0	−17,4	A.G. Strasbourg, 5699

Remarques. — Les mesures ont été faites par ciel nuageux, qui gênait puis arrêtait l'observation. Le 1er, j'ai pu voir la comète dans une trouée, puis le ciel s'est couvert et est resté ainsi les 2 et 3.

L'aspect de la comète est celui d'une nébuleuse de 40″ de diamètre, à bords diffus, avec faible condensation autour d'un noyau stellaire de 12e,5 gr.; éclat total d'environ 11e grandeur.

ASTRONOMIE. — *Observation de la comète Kritzinger faite à l'Observatoire de Marseille (équatorial d'Eichens de* 0m,26 *d'ouverture).* Note de M. Esmiol, présentée par M. P. Puiseux.

Date. 1914.	Temps moyen de Marseille.	ΔR.	Δ℘.	Nombre de comp.	R apparente.	Log. fact. parall.	℘ apparente.	Log. fact. parall.
	h m s	m s	′ ″		h m s		° ′ ″	
vril 4....	13.42.6	−0.38,41	+ 2.24,6	15:5	16.30.30,46	$\bar{1}$,327	96. 8.59,1	−0,817

Position de l'étoile de comparaison.

Gr.	R moyenne 1914,0.	Réduction au jour.	℘ moyenne 1914,0.	Réduction au jour.	Autorité.
	h m s	s	° ′ ″	″	
8,0	16.31. 7,02	+ 1,85	96.6.17,1	+17,4	5739 A. G. Wien-Ottakring

La comète a l'apparence d'une nébulosité diffuse, oblongue et irrégulière; elle est très faible et à la dernière limite de visibilité pour l'instrument, malgré un ciel très pur.

ASTRONOMIE. — *Observation de la comète Kritzinger (1914 a), faite à l'Observatoire de Marseille au chercheur de comètes.* Note de M. **Coggia**, présentée par M. P. Puiseux.

Dates. 1914.	Temps moyen de Marseille.	ΔƦ.	ΔⱣ.	Nombre de comp.	Ʀ apparente.	Log. fact. parall.	Ᵽ apparente.	Log. fact. parall.
Mars 31.....	15h59m40s	+1m16s,27	−6′11″,9	15 : 8	16h18m55s,43	$+\bar{2}$,451	98°26′25″,3	−0,838

Grandeur : 12m

Position de l'étoile de comparaison.

Gr.	Ʀ moyenne, 1914,0.	Réduction au jour.	Ᵽ moyenne, 1914,0.	Réduction au jour.	Autorités.
7,5	16h17m37s,35	+1s,81	98°32′20″,4	+16″,8	5677 Wien-Ottakring

La comète offre l'aspect d'une nébulosité oblongue, irrégulière, sans point brillant ni condensation. Elle est très faible et à l'extrême visibilité de limite pour le chercheur.

ASTRONOMIE PHYSIQUE. — *Sur le spectre de la chromosphère.* Note de MM. **P. Salet** et **Millochau**, présentée par M. Maurice Hamy.

Nous avons pu faire, au spectrographe du grand équatorial coudé, des photographies du spectre de la chromosphère en vue de rechercher l'effet Stark produit par l'influence possible du champ électrique solaire. Dans ce but, nous avons projeté sur la fente l'image du bord solaire dédoublée par un rhombe de spath. Les raies H_β et H_γ donnant, dans l'expérience de Stark, un groupe central et des raies extérieures polarisés dans deux directions rectangulaires, les raies des deux spectres solaires ainsi obtenus devraient différer de largeur et d'apparence s'il y avait un effet Stark sensible dans la chromosphère. Or, avec une dispersion de 10 U.A par millimètre pour H_γ et une fente de 20^μ, les raies chromosphériques, en dehors du disque, ont presque exactement la même apparence dans les deux spectres. Ce fait prouve que le nouvel effet Stark est très faible dans le Soleil. L'emploi d'une dispersion plus forte et l'extension de la méthode aux taches solaires, au-dessus desquelles le champ électrique peut être beaucoup plus considérable, seraient à essayer.

MÉCANIQUE CÉLESTE. — *Distribution de la poussière cosmique dans le plan invariable du système solaire.* Note de M. B. FESSENKOFF, présentée par M. P. Appell.

Les observations montrent que l'espace planétaire est rempli par la poussière cosmique, sillonnant les régions célestes sous forme de courants météoriques. Ces courants qui, dans la plupart des cas, sont distribués à peu près uniformément le long de leurs orbites, représentent les restes des comètes périodiques, captées autrefois par les planètes. On peut s'attendre à un nombre extrêmement grand de courants météoriques, accumulés dans notre système solaire depuis des millions d'années. En raison de cela, il est possible d'étudier l'ensemble de ces courants, quoique leurs orbites prises isolément soient absolument inconnues.

Pour trouver la distribution de la poussière cosmique dans le plan invariable, j'introduis les propositions suivantes :

1° La vitesse d'une comète parabolique en dehors de la zone d'activité du Soleil peut être orientée d'une façon quelconque.

2° Le genre de l'orbite d'une comète devenue périodique est indépendant de sa masse.

3° L'ensemble des poussières cosmiques n'accuse pas de changement périodique.

Considérons l'ensemble des orbites elliptiques définies par les éléments a, p qui sont situées uniformément autour du Soleil. Soit β l'angle entre les axes de deux orbites quelconques. Donnons à β un accroissement $\Delta\beta$. L'élément de l'orbite compris entre deux points d'intersection voisins est le suivant :

$$\Delta l = \frac{r\,\Delta\beta}{2\sin\alpha},$$

α étant l'angle entre le rayon vecteur et la tangente à l'orbite; r, distance du Soleil.

Ceci montre que si la masse est distribuée uniformément le long de l'orbite, la densité doit varier proportionnellement à

$$\frac{\sin^2\alpha}{r^2}.$$

En réalité, en raison de 3°, la quantité de masse distribuée sur l'élément de l'orbite décrit dans l'unité de temps reste la même.

Cet élément est le suivant :

$$\Delta l = \frac{\sqrt{f\mu p}}{r \sin\alpha}.$$

Il en résulte que la quantité de masse distribuée sur l'unité de longueur est

$$k \frac{r \sin\alpha}{\sqrt{f\mu p}},$$

où k est un facteur à déterminer.

Déterminons k de façon que la masse distribuée le long de l'orbite soit égale à M, quantité indépendante des éléments d'après 2°.

Nous aurons

$$k = \frac{M}{a^{\frac{3}{2}}},$$

en négligeant les facteurs constants pour toutes les orbites.

La densité dans l'ensemble des orbites considérées est donc la suivante :

$$D = \frac{M}{a^{\frac{3}{2}}} \frac{r \sin\alpha}{\sqrt{p}} \frac{\sin^2\alpha}{r^2},$$

à un facteur constant près. On peut rejeter M et prendre tout simplement

$$D = \frac{\sin^3\alpha}{\sqrt{p}\, a^{\frac{3}{2}} r},$$

où

$$\sin\alpha = \sqrt{\frac{ap}{(2a - r)r}}.$$

Considérons une comète parabolique ayant une distance périhélie q et traversant l'orbite de Jupiter, supposée dans le même plan (qui peut être pris pour le plan invariable) à la distance h de la planète. Nous avons

$$q = \cos^2\omega,$$

où ω est l'angle entre les deux orbites dans le point d'intersection ; le rayon de l'orbite de Jupiter est pris pour l'unité. En introduisant

$$s^2 = 3 - 2\sqrt{2}\cos\omega,$$

nous avons le grand axe de l'orbite nouvelle par

$$4a = \frac{1 + \left(\frac{h}{m}\right)^2 2s^2 \sin^2\omega}{\sqrt{2}\cos\omega - 1 + \frac{h}{m} 2s \sin^2\omega},$$

la masse du Soleil étant prise pour l'unité; m, la masse de Jupiter, est égale à $\frac{1}{1047}$.

Le critérium de Tisserand fournit la relation

$$\frac{1}{a} + 2\sqrt{p} = 2\sqrt{2q},$$

d'où nous tirons p. Ainsi la densité D peut être calculée pour chaque valeur de q et de h. La probabilité de q est égale à $\frac{1}{\sqrt{q}}$ à un facteur près, comme je l'ai déjà montré [1]. La probabilité de h reste constante pour toutes les valeurs de h.

Donc la densité dans l'ensemble de toutes les orbites est donnée par l'expression

$$\int\int \frac{D}{\sqrt{q}} dq\, dh.$$

En appliquant les procédés connus de l'intégration mécanique, j'ai calculé cette intégrale pour tous les a positifs et pour tous les $\sin\alpha$ positifs et inférieurs ou égaux à l'unité. Les résultats peuvent être résumés dans la petite Table ci-après :

Distance du Soleil..................	1,00	0,75	0,50	0,25	0,20	0,15	0,10
Densité de la poussière cosmique	1,0	0,9	1,1	2,3	2,6	3,3	5,2

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Exemples de fonctions dérivées.* Note [2] de M. **Arnaud Denjoy**, transmise par M. Émile Picard.

Appelons *épaisseur d'un ensemble* E *sur un segment ab*, le rapport de la mesure de la partie de E située sur ab à la longueur ab, épaisseur de E en M, la limite, si elle existe de l'épaisseur de E sur un segment $\alpha\beta$ contenant M, quand $\alpha\beta$ tend vers M. On sait que l'épaisseur d'ensemble est égale à *un* en chacun de ses points, sauf éventuellement en ceux d'un ensemble de mesure nulle.

Nous dirons qu'une fonction $f(x)$ est *approximativement continue en un point* x_0, si, quel que soit ε, l'ensemble E des points où l'on a

$$|f(x) - f(x_0)| < \varepsilon$$

---

(1) *Comptes rendus*, t. 158, p. 541.

(2) Transmise dans la séance du 30 mars 1914.

a une épaisseur égale à *un* en x_0. f sera dite *approximativement continue dans un intervalle*, si elle l'est en chaque point de l'intervalle.

Une propriété importante de ces fonctions est que toute fonction continue de l'une d'elles est encore approximativement continue.

Supposons f bornée. Il est visible que l'intégrale besgienne de f dans un intervalle $\alpha\beta$ entourant x_0 est égale à $\alpha\beta\,|f(x_0)+\eta|$, η tendant vers zéro avec $\alpha\beta$, quelle que soit d'ailleurs la façon dont α et β séparément tendent vers x_0. De là ce théorème : *Une fonction bornée approximativement continue est une fonction dérivée.* Et de même, *si une dérivée bornée est approximativement continue, toute fonction continue de cette dérivée est, elle aussi, une fonction dérivée.*

Je vais donner des exemples très généraux de fonctions *prenant les deux signes dans tout intervalle*, mais approximativement continues et bornées, donc *partout identiques à des dérivées de certaines fonctions continues* [1].

Soit un ensemble dénombrable de points a_n partout dense sur un intervalle ab. Considérons la série

$$\sum_1^\infty \frac{A_n}{\sqrt[n]{|x-a_n|}} = \sum_1^n u_n(x).$$

Si les A_n sont des constantes positives, la série précédente n'est nulle part convergente si la série A_n ne l'est pas. Je dis que si A_n converge, la série $u_n(x)$ converge partout, sauf en un ensemble de mesure nulle. En effet, l'intervalle où u_n surpasse $2A_n$ a pour milieu a_n et pour longueur $\frac{1}{2^{n-1}}$. Donc l'ensemble ω_p des points x où l'on a au moins une fois pour $n>p$, $u_n>2A_n$ a une mesure totale inférieure à $\frac{1}{2^{p-1}}$. L'ensemble des x où l'on a une infinité de fois $u_n>2A_n$ est l'ensemble commun aux ω_p. Il a donc une mesure nulle. Ajoutons-lui les points a_n. En tout point ξ du complémentaire Ω de l'ensemble total obtenu, les u_n sont tous finis et à partir d'un certain rang tous inférieurs à $2A_n$. Les u_n convergent donc en ξ. Je désigne par $g(\xi)$ la somme de la série $u_n(\xi)$. $g(x)$ sera $+\infty$ aux points étrangers à Ω.

Je dis que $g(x)$ est approximativement continue en tout point ξ de Ω. Soit ε un nombre positif. Montrons que pour tout nombre donné η, il est possible d'entourer ξ d'un intervalle $\xi-\alpha$, $\xi+\alpha$ où l'ensemble des points tels que $|g(x)-g(\xi)|>\varepsilon$ ait une mesure inférieure à $2\eta\alpha$.

---

[1] Voir Köpeke, *Math. Ann.*, 1887.

D'abord, $g(x)$ est semi-continue inférieurement en ξ, autrement dit il existe un intervalle ayant ξ pour milieu et où $g(x) > g(\xi) - \varepsilon$ en tout point.

En effet, la série $u_n(\xi)$ étant convergente, nous pouvons prendre p assez grand pour que $u_{p+1}(\xi) + \ldots < \frac{\varepsilon}{2}$. Alors, $g(\xi) < \sum_1^p u_n(\xi) + \frac{\varepsilon}{2}$. Or, les ξ étant distincts des a_n, la fonction $\sum_1^p u_n(x)$ est continue en ξ. Je peux alors déterminer un intervalle de milieu ξ et où $\sum_1^p u_n(x) > \sum_1^p u_n(\xi) - \frac{\varepsilon}{2}$. Or on a toujours $g(x) > \sum_1^p u_n(x)$. En réunissant ces inégalités, on établit la semi-continuité inférieure de $g(x)$.

Montrons donc qu'il existe un intervalle $\xi - \alpha$, $\xi + \alpha$ où l'ensemble des points définis par $g(x) - g(\xi) > \varepsilon$ a une mesure inférieure à $2\eta\alpha$. Examinons l'ensemble des points x où l'on a $u_n(x) > 2u_n(\xi)$. C'est l'intervalle défini par l'inégalité : $|x - a_n| > \frac{|\xi - a_n|}{2^n}$. Déterminons r indépendamment de x par l'inégalité $\frac{1}{2^{r-1}} < \eta$, et choisissons q supérieur à r et tel que $u_{q+1}(\xi) + \ldots < \frac{\varepsilon}{4}$. L'expression $\sum_1^q u_n(x)$ est continue en ξ. Je peux donc déterminer un intervalle j, soit $\xi - \alpha$ à $\xi + \alpha$, où en tout point x, $\sum_1^q u_n(x) < \sum_1^q u_n(\xi) + \frac{\varepsilon}{2}$. Supposons qu'en un point y intérieur à cet intervalle on ait $u_m(y) > 2u_m(\xi)$. La partie commune à j et à l'intervalle de centre a_m où l'on a $u_m(x) > 2u_m(\xi)$ est certainement inférieure à $\frac{\alpha}{2^{m-1}}$. Donc l'ensemble des points y intérieurs à j et où, pour au moins une valeur de m supérieure à q, on a $u_m(y) > 2u_m(\xi)$, est inférieur en mesure à $\frac{\alpha}{2^{q-2}} < 2\eta\alpha$. Or, en tout autre point x de j, on a, pour toute valeur de m supérieure à q, $u_m(x) \leqq 2u_m(\xi)$; donc $\sum_{q+1}^\infty u_m(x) < \frac{\varepsilon}{2}$. Donc enfin

$$g(x) = \sum_1^\infty u_m(x) < \sum_1^q u_n(\xi) + \varepsilon < g(\xi) + \varepsilon$$

en un ensemble d'épaisseur sur j supérieure à $1 - \eta$.

En résumé, la fonction $g(x)$ est partout approximativement continue, on en déduit sans peine que la fonction $G(x) = e^{-g(x)}$ comprise entre zéro et un, nulle au complémentaire de Ω est une fonction dérivée s'annulant dans tout intervalle, et jamais négative.

La fonction $u^{\alpha+i\beta}$, où α est positif et β réel, étant continue en u, positif ou nul et d'argument nul, la fonction $[G(x)]^{\alpha+i\beta}$ est une fonction dérivée dont la partie réelle et la partie imaginaire prennent évidemment les deux signes dans tout intervalle.

Si la série $u_n + iv_n$ est absolument convergente, u_n étant toujours positif et v_n non nul, quelle que soit la répartition sur un segment fini des points a_n, les fonctions $e^{-\sum_1^\infty \frac{u_n+iv_n}{|x-a_n|^{\frac{1}{Ln}}}}$, $\prod_1^\infty |x-a_n|^{\frac{u_n+iv_n}{Ln}}$ *ont pour parties réelles et pour parties imaginaires des fonctions dérivées bornées, prenant les deux signes dans tout intervalle contenant au moins un point a_n.*

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur la forme intégrale des équations de Monge-Ampère.* Note de M. A. Buhl, transmise par M. Émile Picard.

Dans ma Note du 2 février, j'ai dit que toute équation de Monge-Ampère pouvait se mettre sous la forme intégrale

$$\int\int_\Gamma \Theta \, dx \, dy = \int_\gamma P \, dx + Q \, dy + R \, dz + S \, dp + T \, dq \tag{1}$$

et je consacrerai un prochain Mémoire à l'étude d'une telle transformation. Celle-ci dépendant d'une méthode générale, il peut paraître théoriquement superflu de l'appliquer à de nombreuses équations dès qu'on l'a fait pour quelques-unes. Mais les résultats *explicites* ont cependant des intérêts divers, les équations (1) pouvant contenir des éléments arbitraires qui, suivant les cas, n'ont point *explicitement* la même forme. Je ne puis mieux faire que de citer un exemple qui est l'un des plus intéressants que je possède actuellement.

Soient les surfaces applicables sur la surface $z = f(x, y)$. Elles satisfont à une équation de Monge-Ampère donnée par M. G. Darboux (*Surfaces*, t. III, p. 262). Pour équation (1) correspondante, en posant

$$\rho = 1 + f_x^2 + f_y^2,$$

on a

$$\iint_\Gamma p^2\left[\frac{\partial}{\partial x}(\mu f_x f_{yy})+\frac{\partial}{\partial y}(\mu f_y f_{yy}-2\mu\rho_y-\mu_y\rho)\right]dx\,dy$$
$$+2\iint_\Gamma pq\left[\frac{\partial}{\partial x}(\mu f_y f_{yy})+\frac{\partial}{\partial y}(\mu f_x f_{xx})+\frac{\partial^2}{\partial x\,\partial y}(\mu\rho)\right]dx\,dy$$
$$+\iint_\Gamma q^2\left[\frac{\partial}{\partial x}(\mu f_x f_{xx}-2\mu\rho_x-\mu_x\rho)+\frac{\partial}{\partial y}(\mu f_y f_{xx})\right]dx\,dy$$
$$+2\iint_\Gamma \mu(f_{xx}f_{yy}-f_{xy}^2)(p^2+q^2-1)\,dx\,dy$$
$$=\int_\gamma[p(\mu\rho)_y-q(\mu\rho)_x]\,dz+\int_\gamma \mu\rho(q\,dp-p\,dq)$$
$$+\int_\gamma \mu[(p^2 f_{yy}-q^2 f_{xx})(f_y\,dx+f_x\,dy)+2pq(f_y f_{yy}\,dy-f_x f_{xx}\,dx)+2f_{xy}(p^2 f_x\,dx-q^2 f_y\,dy)].$$

Or, ce qui me semble le plus intéressant dans cette équation est que μ y représente une fonction *arbitraire* de x et y.

On jugera encore mieux de la nature de ce résultat en voyant ce qu'il devient dans le cas des surfaces développables. On peut prendre alors $f=0$, d'où $\rho=1$, et l'égalité précédente se réduit à

$$\iint_\Gamma (p^2\mu_{yy}-2pq\,\mu_{xy}+q^2\mu_{xx})\,dx\,dy=\int_\gamma (q\mu_x-p\mu_y)\,dz+\int_\gamma \mu(p\,dq-q\,dp),$$

μ étant toujours fonction arbitraire de x et y. Si l'on réduit cette fonction à une simple constante, il reste

$$\int_\gamma (p\,dq-q\,dp)=0,$$

ce qui exprime que p et q sont liés par une relation. Ce dernier fait n'est exprimé que d'une manière par l'équation aux dérivées partielles

$$rt-s^2=0;$$

il l'est d'une infinité par l'équation intégrale correspondante.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les points critiques des fonctions inverses des fonctions entières*. Note de M. **A. Hurwitz**, présentée par M. Émile Picard.

Ce n'est que tout récemment que j'ai lu dans le Livre de M. Zoretti, *Leçons sur le prolongement analytique* (Paris, 1911, p. 103) les remarques

au sujet de la première de mes deux Notes sur les points critiques des fonctions inverses que j'ai publiées en 1906 et 1907 dans ces *Comptes rendus*. Or ces remarques étant basées sur un malentendu il me semble bon d'éclaircir le passage de ma Note dont il s'agit. Je ne saurais le faire d'une meilleure façon qu'en citant, avec la permission de M. Zoretti, l'explication qu'il a bien voulu me donner de son malentendu. Voici ce que M. Zoretti m'a écrit : « Je n'avais pas compris exactement le sens que vous donniez à cette phrase « on peut faire tendre z vers l'infini de façon que » $f(z)$ tende vers un evaleur donnée ». Vous voulez dire qu'on donne à z une série de valeurs dont l'infini est le (seul) point limite. Et le mot « continue » que vous employez ensuite s'oppose à cette première façon « discontinue » de faire tendre z vers le point essentiel. Dès lors, il n'y a rien à critiquer à votre Note. »

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les fonctions de Green et de Neumann.* Note de M. **Paul Lévy**, transmise par M. J. Hadamard.

1. Il est souvent utile de connaître la nature de la singularité de la fonction de Green g_B^A ou de la fonction de Neumann γ_B^A relatives à un contour plan C et aux points A et B. Cette question peut être aisément résolue par la remarque que les fonctions

$$\varphi_B^A = \log\frac{1}{r} - \frac{1}{2\pi}\int_C \frac{d(\log\rho\log\rho')}{dn}\,ds,$$

$$\psi_B^A = \log\frac{1}{r} + \frac{1}{2\pi}\int_C \frac{d(\log\rho\log\rho')}{dn}\,ds$$

(r désignant la distance AB, ρ et ρ' les distances respectives de A et B à un point mobile du contour, et ds l'arc décrit par ce point) sont telles que *les différences $g_B^A - \varphi_B^A$ et $\gamma_B^A - \psi_B^A$ sont des fonctions holomorphes des points* A *et* B *dans toute la région intérieure au contour* C *et sur ce contour.*

Ce résultat s'établit aisément en observant, d'une part que ces différences sont des fonctions harmoniques régulières du point B, A étant un point fixe intérieur au contour ; d'autre part que, lorsque B vient en un point M du contour, les quantités $g_M^A - \varphi_M^A$ et $\frac{d}{dn}(\gamma_M^A - \psi_M^A)$ sont des fonctions holomorphes des points A et M.

On peut obtenir un résultat analogue pour la fonction de Green d'ordre 2, G_B^A. La différence $G_B^A - r^2\varphi_B^A$ est une fonction holomorphe des deux points A et B.

2. Dans le cas de l'espace, il n'est pas possible d'obtenir des résultats aussi simples. La formule de Green ramène aisément le problème à l'étude des fonctions $\frac{d}{dn}g_{\text{M}}^{\text{A}}$ et $\gamma_{\text{M}}^{\text{A}}$, M étant un point de la surface considérée.

M. Cisotti (*Rend. del Circ. mat. Palermo*, 1911) a formé une expression asymptotique de $\gamma_{\text{M}}^{\text{A}}$ telle que la différence entre $\gamma_{\text{M}}^{\text{A}}$ et cette expression reste finie ainsi que ses dérivées premières. La méthode de M. Cisotti peut être étendue au cas où l'on cherche une expression asymptotique telle que la différence entre $\gamma_{\text{M}}^{\text{A}}$ et cette expression reste finie ainsi que ses dérivées jusqu'à un ordre donné quelconque. J'ai obtenu le même résultat par une méthode entièrement différente, dont je vais indiquer l'application à l'étude asymptotique de $\frac{d}{dn}g_{\text{M}}^{\text{A}}$.

Considérons la fonction $\varphi(\text{A}, \text{M})$ définie par les conditions d'être une fonction harmonique de A, de prendre sur la surface étudiée S les mêmes valeurs que $-\frac{d}{dn}\left(\frac{1}{r}\right)$, ($r$ désignant la distance AM), et que le produit $r\varphi(\text{A}, \text{M})$ reste fini à l'intérieur de S. On démontre aisément qu'il existe une telle fonction et une seule. Formons l'intégrale

$$\frac{1}{2\pi}\int\int_{\text{S}}\left[\frac{d\frac{1}{r}}{dn} + \varphi(\text{A}, \text{M})\right]f(\text{M})\,d\omega,$$

$d\omega$ étant l'élément d'aire décrit par le point M. Elle représente une fonction harmonique du point A, égale à $f(\text{A})$ sur la surface. On en déduit que

$$\frac{dg_{\text{M}}^{\text{A}}}{dn} = 2\frac{d\frac{1}{r}}{dn} + 2\varphi(\text{A}, \text{M}),$$

de sorte qu'on est ramené à l'étude de $\varphi(\text{A}, \text{M})$.

Or on peut obtenir un développement de la forme

(1) $$\varphi(\text{A}, \text{M}) = v_{-1} + v_0 + \ldots + v_p + \text{R}_{p+1},$$

les fonctions v_i et R_i étant finies ainsi que leurs dérivées jusqu'à l'ordre i, et les fonctions v étant des fonctions élémentaires faciles à former. Commençons par observer que, si l'on a obtenu un pareil développement par un procédé quelconque, il suffit, pour vérifier que R_{p+1} jouit bien de la propriété indiquée, de vérifier que les valeurs de R_{p+2} sur la surface sont finies ainsi que leurs dérivées jusqu'à l'ordre $p+2$. Il en est alors de même

à l'intérieur des dérivées de cette fonction jusqu'à l'ordre $p+1$ et de celles de $R_{p+1} = v_{p+1} + R_{p+2}$. Les valeurs de $\varphi(A, M)$ sur la surface étant connues, par la définition même de cette fonction, on conçoit qu'il est facile d'obtenir un développement en série de la forme (1) sur la surface, et si les termes de ce développement sont les valeurs sur la surface de fonctions harmoniques simples, le problème posé sera résolu.

Or ce résultat peut être obtenu par l'introduction des fonctions harmoniques de la forme

$$U_p = u_p \log(r+z) + h_p,$$

l'axe Oz étant la normale à S en M, z étant compté positivement à partir de M vers l'intérieur, u_p et h_p étant des polynomes homogènes de degré p en r et z, et le premier de ces polynomes ne contenant que des puissances paires de r. Par ces propriétés, u_p est déterminé à un facteur constant près et h_p à un multiple près de u_p. En déterminant convenablement ces paramètres, on a $\frac{du_p}{dz} = u_{p-1}$, $\frac{dU_p}{dz} = U_{p-1}$ et $\frac{dU_0}{dz} = \frac{1}{r}$, relations qui facilitent l'étude de ces fonctions.

Les fonctions v_i que nous nous sommes proposé d'obtenir peuvent être aisément obtenues par des combinaisons linéaires de fonctions U_p en nombre fini et de leurs dérivées par rapport aux coordonnées du point A.

Observations au sujet de la Note précédente; par M. **Hadamard.**

La Communication de M. Paul Lévy résout avec une élégance et une simplicité vraiment inattendues, pour le plan, une question qui avait toujours gardé un caractère un peu mystérieux.

La solution suivante du même problème, sans prétendre à rivaliser, à aucun égard, avec le résultat si remarquable qui précède, mérite peut-être d'être signalée.

Soient

$$x = f(t), \qquad y = g(t) \tag{1}$$

les équations de la courbe qui limite l'aire donnée au voisinage d'un point déterminé P de cette courbe; supposons cette courbe analytique, toujours au voisinage de P, de sorte que f, g sont des fonctions holomorphes. Il en sera de même de

$$x + iy = z = F(t) = f(t) + ig(t) \tag{2}$$

et même [$f'(t)$ et $g'(t)$ ne devant pas, comme on sait, être simultanément nuls en P] de la fonction inverse

$$(3) \qquad t + iu = \Phi(z) = \varphi(x, y) + i\psi(x, y),$$

(3) définit une représentation conforme dans laquelle l'arc du contour considéré qui avoisine le point P, est transformé en un segment de l'axe réel ([1]). Sur l'aire ainsi transformée, la fonction de Green relative aux points (t_1, u_1), (t_2, u_2) est de la forme

$$(4) \qquad \log \frac{1}{\sqrt{(t_1 - t_2)^2 (u_1 - u_2)^2}} - \log \frac{1}{\sqrt{(t_1 - t_2)^2 + (u_1 + u_2)^2}} + G(t_1, t_2, u_1, u_2),$$

G *étant holomorphe* (au voisinage du point qui correspond à P) *par rapport aux quatre variables qu'il contient*, en vertu d'un théorème que j'ai précédemment établi ([2]).

La formule (4), qui donne également la fonction de Green pour l'aire primitive ([3]), donne la solution du problème posé, solution qui met bien en évidence le théorème en question (à savoir que la partie singulière de la solution dépend exclusivement de la forme de la courbe dans sa partie infiniment voisine de P), puisque t_1, u_1, t_2, u_2 se développent en séries ordonnées suivant les puissances de $x_1 - x_0$, $y_1 - y_0$, $x_2 - x_0$, $y_2 - y_0$, en désignant par x_0, y_0 les coordonnées de P et par x_1, y_1, x_2, y_2 celles des deux points A, B qui figurent dans la fonction de Green, les coefficients de ces développements pouvant se calculer (à l'aide de méthodes classiques du calcul différentiel) lorsqu'on donne ceux des développements de Taylor de $f(t)$, $g(t)$.

Le problème hydrodynamique se ramenant immédiatement, comme on sait, au problème de Dirichlet lorsqu'on est dans le plan, cette méthode s'étend sans difficulté à la fonction de Neumann.

En ce qui concerne la solution même de M. P. Lévy, il peut être utile de remarquer que, si le contour C est convexe, le signe de la différence $g_B^A - \varphi_B^A$ est également connu.

([1]) On peut toujours supposer l'aire donnée assez petite pour que la transformation (3) y soit bien indiquée. Il suffit de remplacer la portion de contour *non adjacente à* A par une autre. Ceci n'altère pas la solution, à cause du théorème cité dans le texte. (Voir la Note ci-dessous.)

([2]) *Mémoires des Savants étrangers*, 1907.

([3]) Le premier terme peut être remplacé par $\log \frac{1}{\sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2}}$, la différence étant holomorphe.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les zéros de la fonction $\zeta(s)$ de Riemann.* Note de M. G.-H. **Hardy**, transmise par M. J. Hadamard.

1. MM. H. Bohr et E. Landau ont donné tout récemment ([1]) la démonstration que la plupart des zéros complexes de $\zeta(s)$ sont situés, quel que soit δ positif, dans le domaine $\frac{1}{2} - \delta < \sigma < \frac{1}{2} + \delta$. Je me propose maintenant de démontrer que, *parmi les zéros de $\zeta(s)$, il y en a une infinité sur la droite* $\sigma = \frac{1}{2}$ ([2]).

Je pars d'une formule connue de M. Cahen ([3]), savoir

$$e^{-y} = \frac{1}{2\pi i}\int_{k-i\infty}^{k+i\infty} \Gamma(u)\, y^{-u}\, du \qquad [\Re(y) > 0,\ k > 0];$$

d'où l'on déduit immédiatement

$$1 + \frac{1}{\pi i}\int_{k-i\infty}^{k+i\infty} \Gamma(u)\, y^{-u}\, \zeta(2u)\, du = 1 + 2\sum_{1}^{\infty} e^{-n^2 y} \qquad \left(k > \frac{1}{2}\right).$$

Je prends maintenant pour chemin d'intégration la droite $\sigma = \frac{1}{4}$. En faisant application du théorème de Cauchy et des formules de Riemann

$$\frac{s(s-1)}{2}\Gamma\left(\frac{s}{2}\right)\pi^{-\frac{s}{2}}\zeta(s) = \xi(s) = \xi\left(\frac{1}{2} + ti\right) = \Xi(t),$$

où $\Xi(t)$ est réelle pour t réel, on est conduit à l'équation

$$(1) \qquad 1 + \sqrt{\frac{\pi}{y}} - \frac{2}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\left(\frac{\pi}{y}\right)^{\frac{1}{4}+ti} \frac{\Xi(2t)}{\frac{1}{4} + 4t^2}\, dt = 1 + 2\sum_{1}^{\infty} e^{-n^2 y}.$$

Dans cette équation, je pose $y = \pi e^{i\alpha}$, où $-\frac{1}{2}\pi < \alpha < \frac{1}{2}\pi$, et

$$e^{-y} = e^{-\pi\cos\alpha - i\pi\sin\alpha} = e^{\pi i \tau} = q = \rho e^{i\Phi};$$

([1]) *Comptes rendus*, 12 janvier 1914.

([2]) J'ai communiqué déjà ce résultat à la Société mathématique de Londres (séance du 12 mars 1914).

([3]) Thèse (*Annales École Normale supérieure*, 1894, p. 99). Cette formule a été retrouvée par M. Mellin (*Acta Soc. Fennicæ*, t. XX, n° 7, 1895, p. 6) qui en a fait des applications intéressantes.

et j'obtiens la formule

$$(2) \qquad \int_0^\infty \frac{(e^{\alpha t}+e^{-\alpha t})\,\Xi(2t)}{\frac{1}{4}+4t^2}\,dt = \pi\cos\frac{1}{4}\alpha - \frac{1}{2}\pi e^{\frac{1}{4}i\alpha}\,F(q),$$

où

$$F(q) = 1+2\sum_1^\infty q^{n^2} = \vartheta_3(0,\tau).$$

Enfin, en différentiant $2p$ fois par rapport à α, on a

$$(3) \qquad \int_0^\infty \frac{(e^{\alpha t}+e^{-\alpha t})\,t^{2p}\,\Xi(2t)}{\frac{1}{4}+4t^2}\,dt = \frac{(-1)^p\pi}{4^{2p}}\cos\frac{1}{4}\alpha - \left(\frac{d}{d\alpha}\right)^{2p}\left[\frac{1}{2}\pi e^{\frac{1}{4}i\alpha}F(q)\right].$$

2. Je vais me servir maintenant d'un lemme tiré de la théorie des fonctions elliptiques. Je suppose que α tende vers $\frac{1}{2}\pi$, de sorte que q tende vers -1 suivant un chemin tangent au rayon $\Phi=\pi$. Cela étant, je dis que le dernier terme de l'équation (3) tend, quel que soit p, vers la limite zéro. Pour cela, il suffit évidemment que toutes les fonctions

$$\left(\frac{d}{dy}\right)^{2p} F(q) = 2\sum_1^\infty n^{4p} q^{n^2}$$

tendent vers zéro. Mais cette dernière proposition se déduit comme corollaire des théorèmes généraux qu'on doit à MM. Bohr et Marcel Riesz, au sujet de la sommabilité des séries de Dirichlet.

La série

$$1^{-s}+0+0-4^{-s}+0+0+0+0+9^{-s}+0+\ldots,$$

convergente pour $\sigma>0$, représente la fonction

$$(1-2^{1-2s})\,\zeta(2s),$$

régulière dans tout le plan et d'ordre fini dans tout demi-plan $\sigma>\sigma_0$. La série est donc sommable, pour toute valeur de s, par les moyennes de Cesàro d'ordre assez élevé; et pour s entier négatif, elle a la somme

$$(1-2^{1-2s})\,\zeta(2s)=0.$$

3. Il s'ensuit que, quand α tend vers $\frac{1}{2}\pi$, l'intégrale (3) tend vers la limite $\frac{(-1)^p\pi}{4^{2p}}\cos\frac{1}{8}\pi$. Supposons maintenant que $\Xi(2t)$ garde un signe

pour $t > T > 1$, par exemple le signe positif. Alors on a, par un théorème connu,

$$(4) \qquad \int_0^\infty \frac{\left(e^{\frac{1}{2}\pi t} + e^{-\frac{1}{2}\pi t}\right) t^{2p}\, \Xi(2t)}{\frac{1}{4} + 4t^2}\, dt = \frac{(-1)^p \pi}{4^{2p}} \cos\frac{1}{8}\pi.$$

Soit p impair. On a

$$(5) \qquad \int_T^\infty < -\int_0^T < KT^{2p},$$

où K est indépendant de p. Mais cela est impossible. Il y a en effet, d'après notre hypothèse, un nombre δ positif tel que $\Xi(2t) > \delta$, pour $2T < t < 2T + 1$. Donc

$$(6) \qquad \int_T^\infty > \int_{2T}^{2T+1} > \delta K_1 (2T)^{2p},$$

où K_1, comme K, est positif et ne dépend nullement de p. Enfin, des inégalités (5) et (6) je tire

$$\delta K_1 2^{2p} < K;$$

donc, pour p assez grand, une contradiction.

CHRONOMÉTRIE. — *Sur les courbes terminales des spiraux; influence des termes du second ordre.* Note [1] de M. **M. Moulin**, présentée par M. G. Bigourdan.

I. Dans une Note du 8 septembre 1913, j'ai indiqué que les courbes terminales des spiraux doivent satisfaire non seulement à la condition de Phillips, mais aussi à une deuxième condition annulant les termes du second ordre

$$\int_0^l sx\, ds = R^2 l \qquad \text{et} \qquad \int_0^l sy\, ds = R^3.$$

La condition de Phillips assigne une position déterminée au centre de gravité de la courbe. Je me propose de montrer que la seconde condition assigne également une position déterminée à un centre de gravité.

---

[1] Présentée dans la séance du 30 mars 1914.

II. Considérons un fil ayant la forme de la courbe terminale, mais dont la section σ augmente proportionnellement à la longueur s comptée, comme précédemment, à partir du piton

$$\sigma = As.$$

Soient m la masse de l'unité de volume, M la masse totale, les coordonnées (X_g, Y_g) du centre de gravité de ce fil sont fournies par les relations

$$MX_g = m\int_0^l x\sigma\,ds = mA\int_0^l xs\,ds$$

et

$$MY_g = m\int_0^l y\sigma\,ds = mA\int_0^l ys\,ds;$$

or, si v est le volume total du fil, on a

$$M = mv = m\int_0^l \sigma\,ds = mA\int_0^l s\,ds = mA\frac{l^2}{2}.$$

D'où il résulte

$$X_g = \frac{2}{l^2}\int_0^l xs\,ds = \frac{2}{l^2}R^2 l = 2\frac{R^2}{l},$$

$$Y_g = \frac{2}{l^2}\int_0^l ys\,ds = 2\frac{R^3}{l^2}.$$

III. J'ai montré également que, si cette condition n'est pas réalisée, le centre de courbure de l'extrémité de la courbe terminale se déplace proportionnellement à α^2, dans le même sens quel que soit le sens de rotation α. Les déplacements suivant les deux axes Ox et Oy étant $q_x\alpha^2$ et $q_y\alpha^2$, on a (¹)

$$q_x L^2 = \int_0^l sx\,ds - R^2 l \qquad \text{et} \qquad q_y L^2 = \int_0^l sy\,ds - R^3.$$

Remplaçant les intégrales par leur valeur en fonction des coordonnées du centre de gravité de la courbe à section croissante, on trouve

$$q_x L^2 = \frac{l^2}{2}\left(X_g - \frac{2R^2}{l}\right), \qquad q_y L^2 = \frac{l^2}{2}\left(Y_g - \frac{2R^3}{l^2}\right).$$

Il est facile de voir que les termes entre parenthèses sont les coordonnées Λ_x et Λ_y du déplacement Λ du centre de gravité à partir de sa position

(¹) Voir Note du 8 septembre 1913.

théorique et qu'on a finalement

$$q_x = \frac{l^2}{L^2}\frac{\Lambda_x}{2}, \qquad q_y = \frac{l^2}{L^2}\frac{\Lambda_y}{2}.$$

On voit donc que si le centre de gravité de la courbe de section croissante est déplacé d'une quantité Λ, dans une certaine direction, le centre de la première spire se jette *dans la même direction* d'une quantité $q\alpha^2$, où

$$q = \frac{l^2}{L^2}\frac{\Lambda}{2}.$$

On obtient une relation tout à fait analogue à la relation

$$k = \frac{l}{L}\lambda,$$

qui résulte des relations (¹) données dans la Note citée plus haut et qui s'applique aux termes du premier ordre. Mais le déplacement $k\alpha$ est ici *perpendiculaire* au déplacement λ du centre de gravité.

IV. Il est extrêmement pénible de rechercher par le calcul une courbe terminale qui satisfasse à la fois aux deux conditions $k = 0$ et $q = 0$. Il faut chercher une courbe qui satisfasse à la première, vérifier si elle satisfait à la seconde, recommencer après avoir corrigé la courbe, etc.

J'ai pu simplifier de beaucoup cette recherche grâce à l'emploi de la balance de M. Guillaume (²). Cette balance se compose, en principe, d'un disque supporté en son centre par une pointe, ce qui lui permet de s'incliner dans toutes les directions. On dispose sur ce disque un fil de plomb et un poids, dont le moment par rapport à la pointe soit égal et opposé au moment de la courbe quand son centre de gravité occupe la position théorique. Il suffit alors de modifier la forme du fil de plomb jusqu'à ce que l'équilibre soit réalisé. Pour les termes du second ordre, j'ai remplacé le fil par une lame de plomb de forme triangulaire (dont la section croît bien proportionnellement à la distance au sommet) placée de champ.

Après de patients essais, j'ai pu trouver une courbe satisfaisant aux deux conditions.

(¹) Un signe — a été omis dans l'une des formules : *au lieu de* $k_y = \frac{l}{L}\Delta x_g$, *lire* $k_y = -\frac{l}{L}\Delta x_g$.

(²) *Comptes rendus*, t. 126, 1898, p. 1492.

J'ai fait exécuter cette courbe sur un spiral par M. Tissot, régleur au Laboratoire de Chronométrie de la Faculté des Sciences de Besançon, et j'ai constaté que ce spiral reste bien concentrique à l'axe même pour des rotations du balancier de l'ordre de 360°.

Malheureusement, cette courbe est un peu longue et elle repasse sous le piton, ce qui la rend difficilement utilisable en pratique. Je n'ai pu arriver à une solution pour de petites longueurs; mais cela ne veut pas dire qu'il soit impossible de trouver des courbes plus courtes.

SPECTROSCOPIE. — *Sur le poids atomique du nébulium et la température de la nébuleuse d'Orion*. Note de MM. **H. Bourget**, **Ch. Fabry** et **H. Buisson**, présentée par M. P. Villard.

Nous avons pu, pendant le dernier hiver, continuer sur la nébuleuse d'Orion les observations de spectroscopie interférentielle commencées en 1911 et 1912 dans des conditions qui avaient seulement permis d'annoncer que la méthode proposée était applicable ([1]). On voulait étudier par interférence les diverses radiations monochromatiques émises par la nébuleuse, et, en particulier, mesurer les vitesses radiales aux divers points de l'astre, déterminer avec précision les longueurs d'onde des raies inconnues, et, enfin, obtenir la largeur des diverses lignes, d'où l'on peut déduire des renseignements intéressants sur la température de la nébuleuse et sur les poids atomiques des gaz lumineux.

L'appareil interférentiel était installé à l'extrémité du tube du télescope de Foucault de l'Observatoire de Marseille (miroir de 80^{cm} de diamètre et $4^{m},50$ de foyer). Après avoir formé l'image réelle de la nébuleuse, la lumière pénètre directement dans le dispositif destiné à produire les interférences, qui est combiné de telle manière qu'on ait à la fois, sur la plaque photographique ou dans l'oculaire d'observation visuelle, l'image nette de l'astre et celle des anneaux d'interférence. Les interférences sont produites par un système de deux surfaces faiblement argentées, maintenues parallèles et à une distance invariable par trois cales d'invar. La stabilité de cet ensemble est telle qu'on peut l'installer au bout du télescope qui suit le mouvement diurne, et que, pendant une pose de 2 heures, l'intervalle entre les surfaces argentées reste constant à quelques millièmes de micron près.

La plupart des observations ont été faites par photographie avec des poses de 1 à

([1]) *Comptes rendus*, 10 avril 1911; *Journal de Physique*, juin 1912; *Astrophysical Journal*, t. XXXIII, juin 1911, p. 406.

2 heures. Des écrans absorbants permettent, dans chaque cas, d'isoler la radiation qu'on veut étudier.

Nous n'indiquerons dans la présente Note que les résultats obtenus en étudiant les limites d'interférence.

Hydrogène. — La raie H_γ ($\lambda = 4340$) donne encore des interférences observables avec une différence de marche de 4^{mm} (ordre d'interférence 9200). La limite d'interférence est un peu supérieure à ce nombre, probablement très voisine de 10000.

Nébulium. — La très forte ligne ultraviolette double 3726-3729 n'est attribuable à aucun gaz connu. Nous avons pu constater que, comme Wright l'avait indiqué (1), cette raie est bien double, et nous avons mesuré les deux longueurs d'onde, sur lesquelles nous reviendrons plus tard. Pour chercher la limite d'interférence, nous avons opéré sur des épaisseurs de lame d'air de plus en plus grandes, et telles que les deux systèmes de franges coïncident.

Les interférences existent encore pour une différence de marche de $5^{mm},6$, c'est-à-dire pour un numéro d'ordre de 15000. La limite est un peu plus élevée, et probablement voisine de 16500.

Poids atomique du nébulium. — La théorie cinétique des gaz conduit au résultat suivant : L'ordre d'interférence limite N est donné en fonction du poids atomique m et de la température absolue T du gaz lumineux par la formule

$$N = 1,22 \times 10^6 \sqrt{\frac{m}{T}}$$

qui a été vérifiée avec une grande précision (2). Pour une même température les limites d'interférence croissent donc comme les racines carrées des poids atomiques.

Les ordres d'interférence limites donnés plus haut montrent que le gaz inconnu qui émet la double ligne ultraviolette a un poids atomique supérieur à celui de l'hydrogène. Un nombre voisin de 3 paraît être la valeur la plus probable du poids atomique de ce gaz.

Une forte raie verte ($\lambda = 5006$) est due aussi à un gaz inconnu. Nous n'avons fait jusqu'ici, sur cette radiation, que des observations visuelles,

(1) *Astrophysical Journal*, t. XVI, 1902, p. 53.

(2) H. Buisson et Ch. Fabry, *Journal de Physique*, juin 1912.

moins sûres que les observations photographiques. On peut, dès à présent, dire que cette raie est émise par un gaz de poids atomique plus grand que celui de l'hydrogène, mais peut-être inférieur au poids atomique du gaz qui émet la raie ultraviolette.

Il est curieux de remarquer que la classification des éléments donnée récemment par Rydberg conduit à admettre, entre l'hydrogène et l'hélium, deux éléments inconnus ayant respectivement les poids atomiques 2 et 3.

Température. — La limite d'interférence de la raie de l'hydrogène permet de calculer la température du gaz lumineux. En admettant pour ce numéro d'ordre limite le nombre 10000, on trouve une température de 15000°. Ce nombre est un maximum : toute cause accessoire, telle que des différences de vitesses radiales de masses gazeuses se projetant au même point, tendant à diminuer la netteté des franges, fera trouver une température trop élevée.

SPECTROSCOPIE. — *Sur la détermination des pouvoirs émissifs dans l'infrarouge.* Note de M. **Maurice Drecq**, transmise par M. Arnaud de Gramont.

La détermination des pouvoirs émissifs dans l'infrarouge, nécessitant l'emploi d'un spectromètre à prisme de fluorine produisant les rayonnements monochromatiques de la substance étudiée et du corps noir, je me suis adressé au prisme à faces courbes de M. Ch. Féry (1).

Les limites relativement très étendues entre lesquelles peut se trouver compris le pouvoir réflecteur d'une lame plane noircie (2) m'ont déterminé à faire usage comme récepteur d'une surface angulaire comme l'a déjà conseillé le même auteur (3). Le bolomètre ne se prêtant guère à cette condition à laquelle je me suis astreint, j'ai choisi la pile thermo-électrique. Dans le but d'une construction plus facile, celle que j'emploie actuellement ne comporte qu'un élément bismuth-argent.

Celui-ci est réalisé par une lame d'argent de $0^{mm},025$ d'épaisseur pliée en forme de V de 60° d'angle à laquelle sont soudés sur ses bords quatre fils de bismuth de 4^{mm} de

---

(1) Ch. Féry, *Comptes rendus*, 24 janvier 1910.

(2) W.-W. Coblentz, *Bulletin of the Bureau of Standards*, t. IX, 1912. T. Royds, *Phil. Mag.*, t. XXI, 1911, p. 167-172.

(3) Ch. Féry, *Comptes rendus*, 22 mars 1909.

long sur $0^{mm},1$ de diamètre et à son sommet un fil d'argent de $0^{mm},02$ et de 9^{mm} de long. La lame est recouverte de noir d'acétylène fixé à la gomme laque, cette substance étant celle qui présente le plus faible pouvoir réflecteur pour les différentes longueurs d'onde (voir *fig.* 1). Cet ensemble constitue la soudure chaude, la soudure froide étant à la masse de laiton supportant le système.

Ce montage permet d'obtenir une température relativement très basse de la soudure froide, et la plus faible épaisseur possible donnée à la soudure chaude qu'a per-

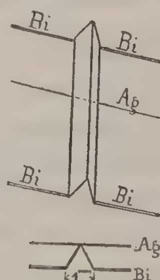


Fig. 1

mise la construction ($0^{mm},025$) réduit particulièrement la masse calorifique de celle-ci. L'élément construit d'après ces indications présente une surface réceptrice de $(1 \times 8)^{mm^2}$, sa résistance est de 0,37 ohm. Il est maintenu dans un tube de laiton pourvu d'un oculaire permettant le repérage du spectre et il est protégé de son côté récepteur par une glace en fluorine à faces parallèles.

Afin de légitimer la surface réceptrice relativement grande pour un seul élément, il fallait s'assurer de sa bonne conductibilité. A cet effet, on a spécialement construit une pile munie à l'avant d'un diaphragme pouvant se déplacer parallèlement à l'arête du V et permettant l'exploration de ses différentes parties. La même sensibilité a été obtenue en utilisant soit la région médiane de l'élément, soit une surface égale prise à l'une ou l'autre de ses extrémités.

Exposée au rayonnement total d'un étalon Hefner placé à 1^m et reliée à un galvanomètre de 1,4 ohm de résistance, cette pile, sous la pression atmosphérique, a donné une déviation de $44^{cm},2$ sur une échelle dont le millimètre représente 6×10^{-10} ampère, soit $5^{cm},5$ par millimètre carré de surface réceptrice, sensibilité supérieure à celles obtenues par les éléments précédemment construits [1]. En outre, au cours de recherches, on a fait usage de cet élément pour obtenir les spectres d'énergie d'un corps noir à 1393° vulg. et d'une lampe Nernst absorbant 53,58 watts. Les déviations observées au maximum de ces spectres ont été respectivement de $68^{cm},2$ et

(1) Coblentz, *Bulletin of the Bureau of Standards*, t. IX, 1911.

de 371^{cm}, la largeur angulaire de la fente étant la même que celle de la pile, soit 6′.

Je me propose de construire sur le même principe une pile à plusieurs éléments [1].

Le corps noir généralement employé est le four Heraeus qui en constitue une bonne réalisation, mais qui ne permet pas de dépasser 1400°; en outre, la constance de température nécessaire aux mesures n'est obtenue qu'au bout d'un temps assez long et la grande quantité de chaleur qu'il perd par le rayonnement de ses parois constitue un réel inconvénient dans les mesures radiométriques. Mendenhall [2] a déjà conseillé de prendre comme radiateur noir une lame de platine pliée en V présentant un angle de 10° et chauffée par le courant.

Dans le même ordre d'idées, je préfère employer un four se rapprochant davantage de la définition du corps noir :

Il est réalisé par une feuille de platine de 0^{mm},05 d'épaisseur enroulée de façon à constituer une surface cylindrique incomplètement fermée de 9^{mm} de diamètre et de 50^{mm} de haut, la fente émissive parallèle à la génératrice présentant une largeur de 1^{mm} Le chauffage est obtenu par du courant alternatif, et avec une puissance de 8 volts × 100 ampères on atteint instantanément 1600°. Les déformations du métal qui résulteraient de la dilatation sont évitées par le montage indiqué par la figure 2.

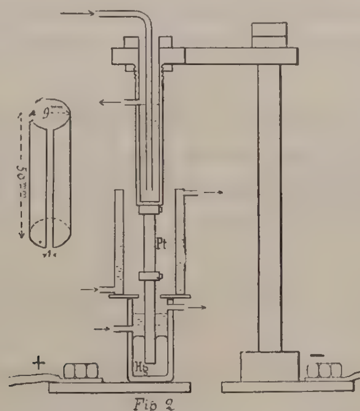


Fig 2

L'influence des tiges d'arrivée du courant devant être rendue négligeable, on n'utilise que la région moyenne du four sur une hauteur de 10^{mm}. Enfin, pour éviter toute variation brusque de son régime qui pourrait résulter des courants d'air, le four est protégé par

---

(1) Je tiens particulièrement à remercier ici M. Trevet, constructeur-mécanicien, de son précieux concours.

(2) C.-E. Mendenhall, *Astrophys. Journal*, t. XXXIII, 1911, p. 91.

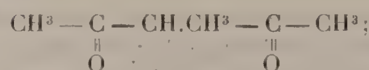
un écran d'eau circulaire à température constante percé de l'orifice nécessaire au passage du faisceau à étudier.

Ce dispositif paraît être, sous une forme réduite, une des meilleures réalisations de la cavité isotherme jusqu'à 1600°, puisqu'il suffit de fermer le circuit électrique pour obtenir d'une façon instantanée une température choisie absolument constante.

PHOTOCHIMIE. — *Contribution à l'étude de la tautomérie. Étude quantitative de l'absorption des rayons ultraviolets par les dicétones de la série grasse.* Note de MM. **Jean Bielecki** et **Victor Henri**, présentée par M. A. Dastre.

Le pouvoir d'absorption des rayons ultraviolets est beaucoup plus sensible aux différences de constitution chimique que ne le sont le pouvoir réfringent, le pouvoir rotatoire magnétique et la susceptibilité magnétique ; chaque liaison double provoque une absorption d'une région spectrale déterminée et la présence simultanée dans une molécule de deux ou trois groupes non saturés produit une exaltation de l'absorption qui est d'autant plus intense que ces groupes sont plus voisins (*Comptes rendus*, t. 157, p. 372; t. 158, p. 567 et 866). Nous possédons donc là une méthode qui permet de reconnaître si la constitution d'un corps reste fixe ou varie lorsqu'on change la nature du solvant, la concentration, la température et la réaction du milieu.

Nous avons donné dans une Note précédente une application de cette méthode à l'étude de la tautomérie de l'acétylacétate d'éthyle et de ses dérivés. Nous étudierons maintenant les cas de l'acétone et des dicétones suivantes : diacétyle $CH^3-\underset{\overset{\|}{O}}{C}-\underset{\overset{\|}{O}}{C}-CH^3$; dicétobutyrate d'éthyle (que nous devons à l'obligeance de M. A. Meyer) $CH^3-\underset{\overset{\|}{O}}{C}-\underset{\overset{\|}{O}}{C}-\underset{\overset{\|}{O}}{C}-OC^2H^5$; acétylacétone $CH^3-\underset{\overset{\|}{O}}{C}-CH^2-\underset{\overset{\|}{O}}{C}-CH^3$; méthylacétylacétone



$$CH^3-\underset{\overset{\|}{O}}{C}-CH.CH^3-\underset{\overset{\|}{O}}{C}-CH^3;$$

et acétonylacétone $CH^3-\underset{\overset{\|}{O}}{C}-CH^2-CH^2-\underset{\overset{\|}{O}}{C}-CH^3$.

Le Tableau suivant contient les valeurs de la constante d'absorption

	3329.	3210.	3154.	3076.	2940.	2837.	2749.	2665.	2549.	2415.	2340.	2265.	2195.	2144.	Maximum. λ.	Maximum. ε.
							Acétone.									
Solution alcoolique..........	»	0,53	0,93	2,25	7,3	11,1	14,6	14,5	9,4	4,5	2,44	1,32	<1,08	<0,54	2706.	15,8
							Diacétyle.									
Solution alcoolique.........	»	5,68	8,9	13,6	21,4	»	19,7	17,2	14,2	17,3	27,2	43,5	108	140	2862	≦28
							Dicétobutyrate d'éthyle.									
Solution alcoolique.........	1,94	8,97	15,4	»	40	44,4	29,8	41,2	51	92,7	166	193	230	271	2895	54,2
							Acétylacétone.									
Solution aqueuse............	»	»	»	58	798	1429	1829	1280	970	384	216	54	162	272	2713	> 1940
Solution acide HCl $\frac{n}{10}$.......	»	5,8	13,8	54	780	1380	1940	1450	920	375	198	97	202	440	2749	1940
Sol. alcaline NaOH $\frac{n}{1000}$.....	»	32,3	910	4588	13481	10853	7960	4527	1118	501	305	310	400	700	2926	14000
Solution alcoolique.........	»	33	104	296	»	3528	4771	4683	»	1940	547	428	271	»	2703	5420
» hexanique..........	»	61,6	135,5	271	2902	7135	11070	12560	6278	»	»	860	»	»	2684	<14000
							Méthylacétylacétone.									
Solution aqueuse...........	»	51	123	191,5	351	378	347	271	»	86	50	56	217	378	2837	378
» alcoolique.........	13,6	248	722	1400	2336	2381	2136	1496	700	284	134	129	218	540	2875	2480
» hexanique.........	19,4	»	»	561	1084	1825	2160	1893	1520	815	312	»	108	»	2821	>2160
							Acétonylacétone.									
Solution alcoolique.........	»	7	9,3	13	48,4	82,4	115,5	115	54	311	571	780	2780	»	2708	124
							Oxyde de mésityle.									
Solution alcoolique.........	39,3	56,4	58	57	46	41,5	70	663	»	11540	13380	8910	»	»	3135 et 2348	58,5 14000
							Méthylhepténone.									
Solution alcoolique.........	»	5,0	6,3	11,3	30	50	54	50	56	»	129	248	734	»	2785	56,4
							Allylacétone.									
Solution alcoolique.........	»	»	4,3	8,1	18,5	24,7	26,9	23,6	16,2	8,9	6,6	10,8	21,6	»	2778	28

moléculaire ε (calculée d'après $\delta = \delta_0 . 10^{-\varepsilon c d}$) pour l'acétone, les dicétones précédentes et les solutions alcooliques de l'oxyde de mésityle, de la méthylhepténone naturelle et de l'allylacétone, ces derniers corps servant de comparaison pour la discussion des formes de tautomérie.

Résultats. — 1° L'absorption de l'acétone augmente un peu en solution alcaline et diminue en milieu acide. Ces variations peuvent s'expliquer par la formation d'une très faible quantité de forme énolique $CH^3 - C = CH^2$,



qui serait l'alcool méthylvinylique; cette forme énolique se formerait comme toujours en plus grande proportion lorsque la réaction est alcaline.

2° La présence dans une molécule de deux carbonyls en position conjuguée (diacétyle et dicétobutyrate d'éthyle) provoque une bande d'absorption qui est déplacée de 150 à 200 U. A. vers le rouge par rapport à la bande caractéristique d'un seul carbonyl; il y a donc un effet *hypsochrome*.

3° La présence dans une molécule de deux carbonyls éloignés, en position γ (acétonylacétone) provoque une augmentation de la bande d'absorption caractéristique d'un carbonyl sans produire de déplacement; il y a donc ici seulement un effet *hyperchrome*. On voit que les effets sont identiques à ceux que nous avons décrits dans le cas où la molécule contient un carbonyl et une liaison éthylénique, soit en position conjuguée (effet hypsochrome), soit en position éloignée (effet hyperchrome) (voir *Comptes rendus*, t. 158, p. 567).

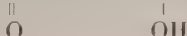
4° Les β-dicétones présentent un spectre d'absorption qui varie beaucoup avec la réaction du milieu et avec la nature du solvant. Ainsi, pour l'acétylacétone, la position de la bande étant à peu près la même que celle de l'acétone, la valeur de $\varepsilon_{max.}$ est dans l'eau 2000, dans l'alcool 5420 et dans l'hexane 14000; pour la méthylacétylacétone $\varepsilon_{max.}$ dans l'eau est 378 et dans l'alcool 2480. Pour l'acétone on a $\varepsilon_{max.} = 15,8$.

Tout se passe comme si l'on avait un mélange de deux formes dont les proportions varient suivant le solvant. On peut calculer approximativement dans quel rapport se trouve la deuxième forme de l'acétylacétone dans les différents milieux; on trouve ainsi $\frac{\text{alcool}}{\text{eau}} = 2,6$ et $\frac{\text{hexane}}{\text{eau}} = 7$; les rapports des proportions de la forme éthylénique de l'acétylacétone publiés par Kurt Meyer (*Ber.*, t. XLVII, 1914, p. 826) sont 4,4 et 5,1.

5° La constitution de la deuxième forme tautomère de l'acétylacétone admise actuellement $CH^3 - C - CH = C - CH^3$ est incompatible avec les



spectres d'absorption; en effet, une telle forme devrait avoir un spectre comparable à celui de l'oxyde de mésityle avec une bande vers 2350 et une autre vers 3000. La courbe observée se rapproche plutôt de celles que donne la méthylhepténone et l'allylacétone, c'est-à-dire que la liaison éthylénique et le carbonyl doivent être plus éloignés que la position conjuguée. On est donc amené à supposer que la deuxième forme de l'acétylacétone a pour constitution $CH^3 - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - CH^2 - \underset{\underset{OH}{|}}{C} = CH^2$ et de même pour



la méthylacétylacétone.

6° La méthylacétylacétone contient une proportion de la forme céto-éthylénique plus faible que l'acétylacétone.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Équilibre de carburation des aciers dans les mélanges fondus de chlorure et de cyanure de potassium.* Note [1] de M. **A. Portevin**, présentée par M. H. Le Chatelier.

Les bains de chlorure alcalins fondus sont très employés dans l'industrie pour le chauffage avant trempe des pièces en acier en raison de l'échauffement rapide, de l'exactitude de la température de chauffage et de la suppression de l'oxydation superficielle. Mais ils produisent néanmoins une décarburation superficielle qui devient très nette dans le cas de chauffages prolongés. Pour ne citer qu'un exemple, des échantillons de 20^{mm} de diamètre en acier, à 1,46 pour 100 de carbone (0,28 pour 100 Mn, 0,10 pour 100 Si), chauffés pendant des durées croissantes dans un bain de chlorure de potassium à 1000°, ont accusé au microscope les décarburations suivantes :

Durée de chauffage (en heures).	Épaisseur de la couche hypoeutectique.	Épaisseur de la couche eutectique.	Teneur en carbone maximum au bord (C pour 100).
	mm	mm	
0,15	0	0,18	0,9
2	0,48	1,00	0,4
5	0,84	1,50	0,2

Cette décarburation a une influence très nette sur la dureté superficielle après trempe; c'est ainsi que, dans les mêmes conditions de chauffage que celles qui viennent d'être indiquées et pour le même acier, on a noté une

(1) Présentée dans la séance du 30 mars 1914.

diminution de dureté Brinell de 652 à 444 et de dureté Shore de 80 à 32, après trempe à l'eau à 750°.

Dans le but d'obvier à cet inconvénient, on ajoute fréquemment, aux bains de chlorures fondus, des substances employées d'autre part comme carburants des aciers, telles que les ferrocyanures et cyanures alcalins.

L'addition de 10 pour 100 en poids de ferrocyanure au chlorure de potassium nous a permis de constater une atténuation de la décarburation en ce sens que la teneur en carbone superficielle d'un acier dur s'abaisse moins vite, mais en même temps on peut constater que du fer pur placé en même temps dans le bain se carbure superficiellement [1]. Cette remarque nous a conduit à étudier simultanément la décarburation d'un acier dur et la carburation du fer dans les mélanges fondus de chlorure de potassium de cyanure de potassium.

Pour cela on a ajouté au chlorure de potassium des quantités croissantes de cyanure de potassium, jusqu'à atteindre la proportion de 75 pour 100 en poids du mélange total; on a immergé dans le mélange fondu à 900° des échantillons d'acier dur (0,78 pour 100 C; 0,37 pour 100 Si; 0,28 pour 100 Mn) et de fer dépourvu de carbone qu'on laissait des temps variables; on déterminait ensuite, au microscope, les profondeurs de décarburation et de carburation ainsi que la teneur en carbone superficielle.

Le Tableau suivant résume les principaux résultats ainsi obtenus :

		Acier à 0,78 pour 100 C.		Fer	
KCN pour 100 mis dans le bain.	Durée de chauffage (en heures).	Épaisseur de la couche décarburée.	Teneur en carbone superficielle.	Épaisseur de la couche carburée [2].	Teneur en carbone superficielle.
		mm	C pour 100	mm	C pour 100
25	0,15	0,09	0,25	0,18	0,25
	2	0,37	0,30	0,37	0,25
	5	0,75	0,25	0,62	0,30
50	0,15	0,12	0,35	0,10	0,15
	2	0,37	0,20	0,37	0,20
	5	0,69	0,25	0,50	0,25
75	0,15	0,06	0,25	0,12	0,25
	2	0,48	0,20	0,44	0,25
	5	0,69	0,25	0,44	0,25

(1) On note en même temps la décomposition du ferrocyanure de potassium.

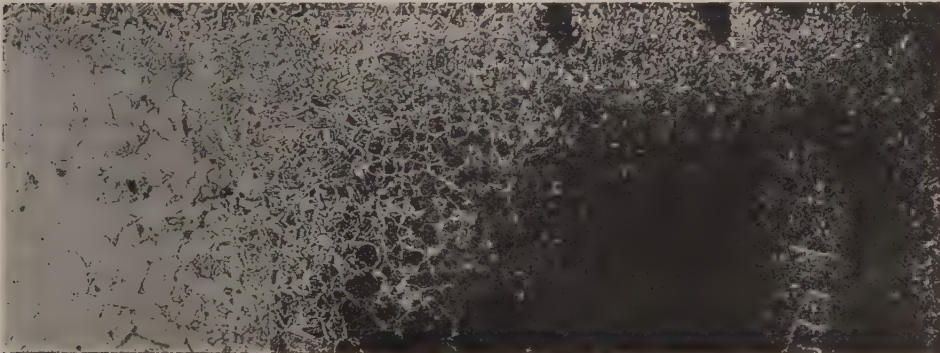
(2) La ferrite sous-jacente à la couche carburée présentait fréquemment des aiguilles analogues à celles décrites par Braune dans son travail sur l'influence de l'azote sur le fer et l'acier (*Rev. Mét.*, t. II, 1905, p. 497).

On voit qu'il y a simultanément, dans les mêmes conditions, décarburation et carburation suivant la nuance de l'acier; si l'on considère la plus plus grande durée de chauffage (5 heures), on trouve comme teneur moyenne superficielle en carbone pour les trois mélanges :

Dans les couches carburées	0,26 pour 100
Dans les couches décarburées	0,25 pour 100

Les deux phénomènes paraissent donc tendre vers une limite unique qui serait la concentration en carbone de l'acier qui resterait en équilibre à 900° dans le bain chlorocyanuré; cette limite semble, dans les mélanges expérimentés, être indépendante de la quantité de cyanure de potassium ajoutée au chlorure de potassium.

Cette conclusion peut être vérifiée et mise en évidence d'une façon très démonstrative en répétant les expériences sur un échantillon de fer cémenté fortement et coupé au préalable normalement à la surface cémentée de façon à obtenir une face présentant des teneurs décroissantes en carbone, en un



mot d'avoir sur un même échantillon toute une gamme de concentrations en carbone : on observe alors très nettement, sur une même coupe micrographique perpendiculaire à cette face, la décarburation des zones riches en carbone et la carburation des régions pauvres en carbone comme le montre la figure.

CYTOLOGIE. — *Le fuseau dans les microsporocytes du* Larix. Note [1] de M. R. **Devisé**, présentée par M. Guignard.

Peu d'auteurs admettent encore que le protoplasme de la cellule mère du pollen au repos est composé d'un kinoplasme et d'un trophoplasme, le premier étant spécialement destiné à fournir la figure achromatique. Mais la plupart croient néanmoins démontré que la figure fusoriale provient, du moins en partie, d'une structure cytoplasmique préexistante.

Nous avons jugé utile de reprendre l'étude du fuseau à l'aide des méthodes qu'on emploie pour la mise en évidence des chondriosomes (spécialement la fixation de Benda), et cela, non seulement dans le but de rechercher les relations des formations mitochondriales avec le fuseau et la plaque cellulaire, mais aussi pour éviter l'intervention de l'acide acétique qui certainement renforce, s'il ne les produit pas, les structures filamenteuses. Ces méthodes nous ont amené à des conclusions tout à fait opposées aux opinions courantes [2].

Nous prenons pour stade initial l'état où se trouvent les microsporocytes après le repos de l'hiver, époque pendant laquelle la prophase a subi une longue interruption, analogue à celle qu'on trouve dans l'ovogenèse animale. Les gemini déjà formés sont encore peu chromatiques; ils se prolongent par des filaments irréguliers, épars dans l'aire nucléaire, qui seront repris par les chromosomes lors de leur concentration diacinétique.

Le protoplasme, au moment où les phénomènes cinétiques reprennent leur activité, est jonché de chondriocontes répartis uniformément dans toute son étendue. A mesure que la prophase progresse, les chondriocontes se groupent autour du noyau en une zone dense; dans les cellules bien fixées, ils demeurent indépendants les uns des autres sans s'anastomoser entre eux. Le manchon extranucléaire ainsi formé restera très net, sans altération aucune, jusqu'à la télophase de la cinèse hétérotypique; pendant tout ce temps il permet de délimiter aisément l'aire nucléaire de la région cytoplasmique.

Bientôt après que le groupement des chondriosomes s'est effectué, on observe la résorption du nucléole; sa disparition n'est pas suivie de la formation de filaments intranucléaires.

En même temps, la membrane nucléaire est devenue indistincte. On voit alors apparaître, dans la partie périphérique de la plage nucléaire, une substance vague-

---

(1) Présentée dans la séance du 30 mars 1914.

(2) Nos recherches seront publiées *in extenso* en un Mémoire qui paraîtra bientôt dans un autre Recueil.

ment réticulée qui, dans la suite, envahit de plus en plus l'aire du noyau en refoulant les chromosomes. Ceux-ci paraissent plongés dans une cavité claire, ayant le même aspect que l'ancien noyau et délimitée par une plage périphérique plus ou moins floue. Cette plage est elle-même circonscrite par le manchon mitochondrial; elle semble opposer une barrière infranchissable à la pénétration des chondriosomes dans l'aire nucléaire. Bientôt on discerne des formations apparemment filamenteuses, peu nombreuses, attachées dès lors aux chromosomes et atteignant la substance intranucléaire qui enveloppe ceux-ci. C'est l'ébauche du fuseau.

Lorsque la figure hétérotypique est définitivement constituée, le fuseau n'occupe qu'une partie de l'aire nucléaire; le reste de celle-ci est toujours rempli par la substance vaguement réticulée signalée plus haut. Dans le corps fusorial on distingue des stries assez nettes qui correspondent plutôt à des lamelles qu'à des filaments et qui sont d'ailleurs anastomosées en de larges mailles. Cette structure fusoriale, après avoir débuté au contact des chromosomes, s'est développée en voie centrifuge au sein et aux dépens de la substance intranucléaire. En s'allongeant, le fuseau a poussé ses pôles aigus à travers le manchon mitochondrial qu'il a refoulé et rejeté sur les côtés.

Lorsque les deux noyaux intercinétiques se sont reconstitués, le fuseau s'élargit et c'est alors surtout qu'on reconnaît le caractère lamellaire des *fibres* fusoriales. Bientôt, la structure achromatique se défait davantage encore, à partir de ses portions polaires. Les mitochondries s'insinuent alors entre chacun des noyaux-filles et le reste du fuseau; celui-ci arrive progressivement à se confondre avec le cytoplasme environnant.

Le fuseau homéotypique se forme par un procédé analogue à celui qui donne naissance au fuseau hétérotypique.

Voici les conclusions que nous croyons pouvoir tirer de nos recherches:

1° Le fuseau a une origine nucléaire. Les aspects cytoplasmiques préfusoriaux décrits par nos devanciers proviennent d'une altération de l'appareil mitochondrial et ne représentent pas la première ébauche de la figure achromatique. Nous avons en effet retrouvé ces aspects dans des cellules manifestement maltraitées par les fixateurs; nous pouvons suivre pour ainsi dire pas à pas la transformation des chondriocontes, avec peut-être la collaboration du fond protoplasmique, en des filaments ou des réseaux qui simulent tous les stades de transition entre un réseau cytoplasmique au repos et une figure achromatique entièrement constituée. Les dessins de notre Mémoire *in extenso* montreront que telle est bien la valeur des stades interprétés jusqu'ici comme naturels.

2° Le fuseau naît par voie centrifuge, à partir des chromosomes, aux dépens d'une substance qui, après la diacinèse, se développe au sein de la plage nucléaire.

3° Le fuseau est une néoformation. Il ne provient, en aucune de ses parties, de structures cytoplasmiques ou nucléaires préformées.

4° Le contenu achromatique de l'aire nucléaire (corps fusorial et zone périfusoriale) demeure, pendant toute la division, distinct du cytoplasme, au sein duquel il apparaît comme une enclave.

Il resterait à déterminer la valeur de la substance qui occupe l'aire nucléaire et qui donne naissance au fuseau. Nos observations ne nous permettent pas de décider si elle est d'origine purement nucléaire ou bien si elle résulte d'une modification que le suc du noyau subit lorsqu'il entre en contact avec le cytoplasme.

PHYSIOLOGIE. — *Effets des venins sur la coagulation du sérum de cheval par le chauffage. Différenciation des venins de Vipéridés et de Colubridés.* Note (1) de M. **L. Massol**, présentée par M. Roux.

Si l'on chauffe du sérum normal de cheval au bain-marie dans un tube à essai, on constate qu'il se coagule après des temps variables à partir de 40° à 45°. Pour l'un de nos sérums par exemple, le temps de coagulation à 55° a été de 24 heures et à 65° de 30 minutes. Ces temps varient beaucoup d'un sérum à l'autre, avec l'âge du sérum et aussi avec l'espèce animale d'où il provient. Nous avons étudié l'influence du venin de Cobra sur ce phénomène.

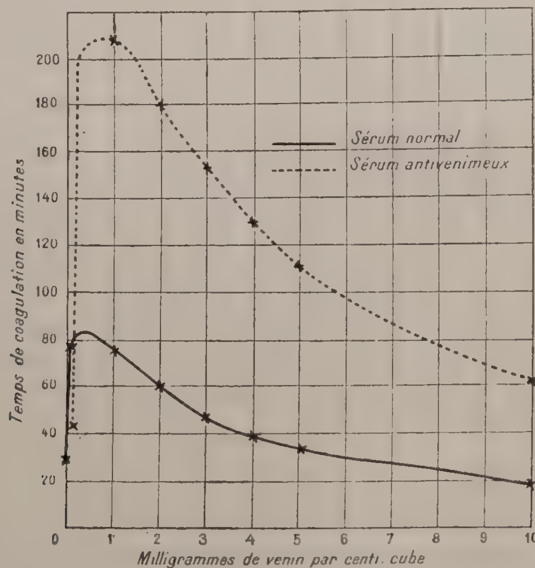
Voici l'une de nos expériences faites à 65° comparativement avec un sérum normal et un sérum antivenimeux de cheval tyndalisés à 56° et datant d'un mois. Les solutions de venin de Cobra en eau salée physiologique à 0,85 pour 100 sont ajoutées à raison de $0^{cm^3},5$ à 2^{cm^3} de sérum. Les tubes à essais, bouchés pour éviter la concentration, sont portés au bain-marie à 65°. Les plus fortes doses de venin donnent d'abord un louche très prononcé ; la coagulation se produit ensuite. Les temps de coagulation sont comptés depuis la mise au bain-marie jusqu'à l'instant où le sérum devient visqueux. Si l'on retire alors le tube à essai du bain-marie, le sérum fait prise par refroidissement. Le Tableau et le graphique (2) ci-après résument l'expérience. Nous donnons les temps de coagulation absolus et les temps relatifs qui sont calculés en prenant comme unité le temps de coagulation du sérum sans venin.

(1) Présentée dans la séance du 2 mars 1914.

(2) Dans une autre expérience nous avons déterminé la forme des courbes aux environs des maxima.

Venin par centimètre cube.	Sérum normal — Temps absolus.	Sérum normal — Temps relatifs.	Sérum antivenimeux — Temps absolus.	Sérum antivenimeux — Temps relatifs.
mg 0,000	30′	1	40′	1
0,0001	37	1,23	40	1
0,001	70	2,33	40	1
0,01	70	2,33	42	1,05
0,1	76	2,53	42	1,05
1	75	2,50	208	5,2
2	61	2,03	180	4,5
3	47	1,56	154	3,85
4	38	1,26	130	2,25
5	33	1,10	111	2,775
10	18	0,6	63	1,575

Il résulte de cette expérience que, suivant les quantités de venin mises en œuvre, le venin de Cobra se comporte différemment vis-à-vis d'une même quantité de sérum



normal de cheval. Il est anticoagulant depuis $0^{mg},0001$ jusqu'à 5^{mg} par centimètre cube. Pour des doses plus fortes, 5^{mg} à 10^{mg}, il devient coagulant. Avec le sérum antivenimeux envisagé, les deux phrases distinctes de l'action du venin se produisent pour des doses plus élevées : le maximum de retard dans la coagulation s'éloigne et à 10^{mg} le venin n'est pas encore coagulant.

D'autres expériences nous ont montré que l'action anticoagulante se manifeste surtout à 65°; au contraire, si la température de réaction est abaissée, l'action coagulante devient prédominante et persiste encore à 38°. On peut donc supposer l'existence, dans le venin, de deux diastases à actions opposées : l'une coagulante avec son action optima à basse température (40°-45°); l'autre anticoagulante dont l'optimum de température oscillerait autour de 65°.

Les venins de Viperidæ ne se comportent pas comme le venin de Cobra. Celui de Crotale par exemple est toujours anticoagulant.

Le chauffage préalable d'une solution de venin de Cobra à 110° pendant 10 minutes rend ce venin inactif.

Le venin de Cobra est anticoagulant pour les sérums frais de cheval, de bœuf, de veau, de porc, de mouton. Son action anticoagulante s'atténue considérablement par le chauffage et le vieillissement des sérums. Dans ces conditions l'action coagulante devient au contraire beaucoup plus marquée.

La dialyse du venin ou du sérum ne modifie pas sensiblement la nature du phénomène.

L'addition d'une faible quantité d'acide chlorhydrique au mélange (0,64 pour 1000) masque l'action du venin de Cobra; une petite quantité de soude (0,42 pour 1000) augmente l'action anticoagulante, une plus grande (1,43 pour 1000) masque l'action anticoagulante et exalte l'action coagulante.

L'application des lois diastasiques à ces phénomènes est impossible.

En résumé, le venin de Cobra présente, suivant les quantités mises en œuvre, deux actions opposées sur la coagulation du sérum de cheval. A faible dose il retarde la coagulation, à forte dose il l'accélère. Il semble logique d'admettre l'existence, dans le venin, de deux diastases à action contraire : l'une anticoagulante agissant à faible dose, surtout à 65°, tant que le milieu n'est pas alcalin à la phénolphtaléine; l'autre coagulante à forte dose avec son maximum d'effet à plus basse température (45°). L'action coagulante persiste seule à 65° quand le milieu devient nettement alcalin à la phtaléine (0,06 pour 1000 de soude).

BACTÉRIOLOGIE. — *Étude de l'action métabiotique des rayons ultraviolets. Production de formes de mutation de la bactéridie charbonneuse.* Note de Mme **Victor Henri**, présentée par M. Roux.

On sait que les rayons ultraviolets provoquent la mort des microorganismes. L'étude de l'action des rayons monochromatiques, la mesure de l'énergie absolue nécessaire pour déterminer la mort et la comparaison avec

les mesures d'absorption par des corps chimiques différents ont permis, à M. V. Henri et à moi, de démontrer que l'action abiotique des rayons ultraviolets est due à des réactions chimiques portant sur des groupements moléculaires déterminés qui se rencontrent dans le protoplasma et surtout dans le noyau des cellules.

Lorsque l'irradiation est faible, au lieu d'obtenir la mort, on observe pour un grand nombre de microorganismes étudiés par nous, ainsi que pour des œufs d'Ascaris en développement (expériences de M. Fauré-Frémiet), une série de modifications plus ou moins profondes. Le fait que les rayons ultraviolets attaquent seulement certains constituants chimiques des cellules en laissant intact tout le reste, permet d'espérer de trouver des modifications intéressantes des microorganismes par une irradiation ménagée. Nous présentons maintenant les premiers résultats relatifs à la bactéridie charbonneuse.

On expose aux rayons ultraviolets, dans des tubes de quartz tournant autour d'une lampe, des émulsions de charbon sporogène de 24 heures contenant 2^{mg} par centimètre cube d'eau. Au bout de 1, 2, 3, 5, 10, 20 et 40 minutes, on ensemence 1^{cm^3} sur gélose et 1^{cm^3} sur bouillon.

On trouve que la grande majorité des microbes ont été tués; il reste pourtant des individus qui cultivent; parmi ces derniers un grand nombre présente l'aspect normal, mais on trouve en plus de rares colonies qui se distinguent nettement du charbon normal; ce fait est absolument constant et se retrouve après chaque expérience. Ce sont ces colonies que nous avons étudiées de plus près.

Résultats. — 1° *Obtention de formes de mutation du charbon.* — Sous l'influence d'une irradiation ménagée, le charbon subit toute une série de modifications différentes représentées sur les figures 2, 3, 4, 5, 6, 7 et 8; la figure 1 correspond au charbon normal.

Les formes 2, 3 et 4 après repiquage sur gélose et bouillon reviennent au charbon normal. La forme composée de cocci et de rares bâtonnets (*fig.* 5 sur gélose, *fig.* 6 sur bouillon) prenant le Gram ne revient plus au type primitif, elle reste stable depuis plus de 2 mois.

Les formes composées de filaments grêles (*fig.* 7 et 8) sont les plus éloignées du charbon normal; en effet elles ne prennent pas le Gram, ne liquéfient pas la gélatine, ne coagulent pas le lait et provoquent une maladie complètement différente du charbon normal. Ces formes restent absolument fixes par repiquages journaliers depuis plus de 80 jours.

On a ainsi deux types de formes nouvelles de charbon : l'une *cocciforme* (*fig.* 5 et 6) prenant le Gram ; l'autre *filamenteuse grêle ne prenant pas le Gram* (*fig.* 7 et 8), nous désignons cette forme par la lettre γ.

2° *Propriétés du charbon filamenteux grêle ne prenant pas le Gram.* — *In vitro :* sur gélose, colonies à contours sinueux, jaunâtres ou franchement jaune orangé, pousse mal dans le bouillon ; se développe bien sur sérum, pomme de terre, carotte, gélose glucosée, etc. ; ne pousse pas dans le vide, bien dans l'atmosphère d'oxygène pur ; ne liquéfie pas la gélatine, même après 1 mois ; ne coagule pas le lait. Ne prend pas le Gram. Se présente sous forme de filaments ondulés qui se fragmentent facilement. Ne sporule jamais.

In vivo : sur cobaye et souris, après inoculation sous-cutanée, on observe le lendemain, au point d'inoculation, un œdème ; en ponctionnant, on trouve de rares bacilles inoculés ne prenant pas le Gram, des cocci et quelques bâtonnets prenant le Gram ; la maladie évolue lentement (10 à 20 jours) avec amaigrissement général ; à l'autopsie, presque pas de réaction locale, souvent un épanchement séreux dans la cavité péritonéale, la plèvre et le péricarde ; des abcès nombreux dans la rate, le foie et quelquefois dans les poumons ; les ganglions mésentériques caséeux ; très rares microbes dans les frottis.

3° *Retour du charbon filamenteux γ au charbon cocciforme prenant le Gram.* — Par des expériences *in vitro* très nombreuses, nous n'avons jamais pu modifier la forme γ et lui faire reprendre des caractères du charbon normal.

Après premier passage *in vivo*, on obtient sur gélose des colonies à bords fortement sinueux, formées de cocci et de très rares bâtonnets prenant le Gram. Le bouillon, trouble les premiers jours, s'éclaircit par formation de voile et flocons ; on y retrouve les mêmes formes, mais les bâtonnets qui se mettent quelquefois en chaînettes de quatre ou cinq articles sont plus nombreux ; on rencontre également toute une série de termes de passage entre les bâtonnets et les cocci (*fig.* 9, 10 et 11). Ces formes ressemblent à celles du charbon cocciforme (*fig.* 5 et 6) qu'on obtient directement par irradiation du charbon normal. Elles sont également fixes et conservent leurs caractères depuis plus de 70 jours.

Ces formes inoculées à leur tour provoquent une maladie ressemblant à celle produite par le charbon γ ; toutefois on constate une réaction locale

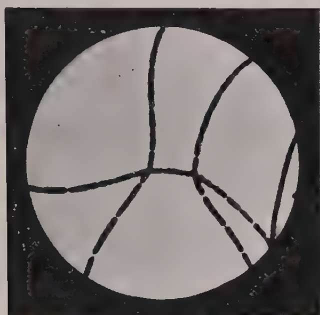


Fig. 1.

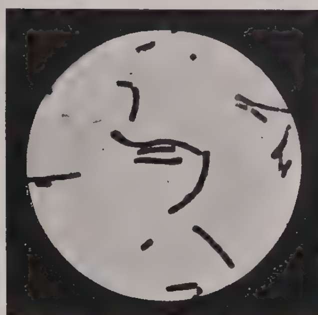


Fig. 2.

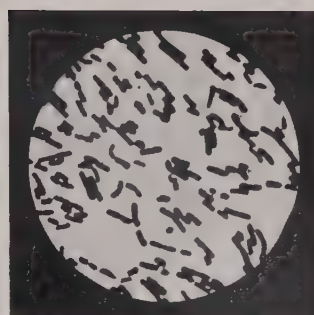


Fig. 3.

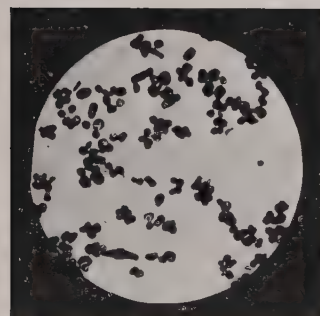


Fig. 4.

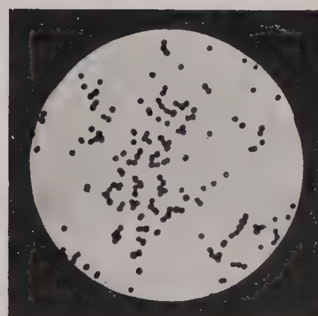


Fig. 5.

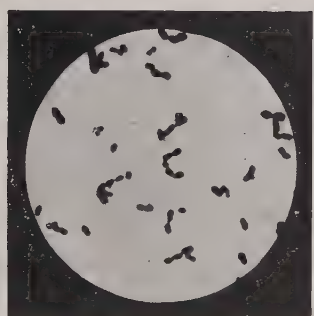


Fig. 6.

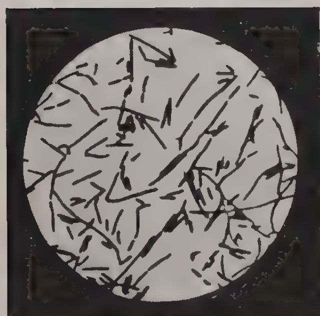


Fig. 7.



Fig. 8.

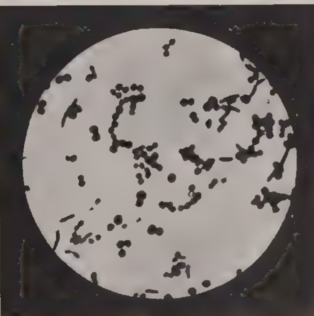


Fig. 9.

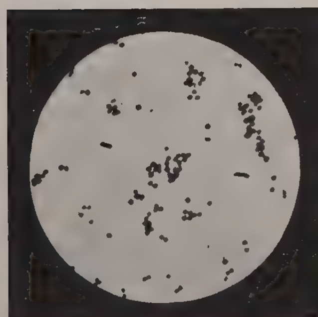


Fig. 10.



Fig. 11.



Fig. 12.



Échelle : $\frac{1}{100}$ mm.

assez intense. Les colonies obtenues sur gélose sont formées de nombreux bâtonnets, dont beaucoup se fragmentent en cocci, ainsi que le montre la figure 12, qui est une photographie de culture sur lame.

En résumé : *Les rayons ultraviolets déterminent dans le charbon un état de mutation très marqué.*

Après une irradiation ménagée, certains individus se transforment d'une façon très profonde et donnent lieu à des formes nouvelles qui restent fixes et qui se distinguent du charbon normal par leurs caractères morphologiques, biochimiques et biologiques.

BACTÉRIOLOGIE. — *Essais de traitement du charbon bactéridien par les injections de cultures pyocynaniques stérilisées.* Note de MM. **Louis** et **Charles Fortineau**, présentée par M. Roux.

Reprenant les expériences de Bouchard et de Woodhead et Cartwright Wood sur l'action des injections de toxine pyocyanique vis-à-vis de l'infection charbonneuse du lapin, nous avons démontré, dans de précédentes publications [1], qu'il était possible, en opérant dans des conditions déterminées, d'obtenir à coup sûr la guérison de l'infection charbonneuse expérimentale chez le cobaye, le lapin et le mouton.

Nous avons pu, en utilisant des milieux minéraux, étudier de plus près le mode d'action des produits solubles sécrétés par le bacille pyocyanique, et nous avons établi, avec M. Marguery [2], que la substance curative qui se développait dans ces milieux possédait toutes les propriétés des lipoïdes.

Cinquante cas de charbon humain, dont 9 œdèmes malins et 41 pustules malignes, ont été traités jusqu'à ce jour à l'aide de cette méthode. Quatre des malades atteints de pustule maligne, soit 9,7 pour 100, ont succombé; il s'agissait, ainsi que le montrent les observations, que nous ne pouvons rapporter ici en raison de la brièveté de cette Note, de malades traités à une période tardive, alors que l'œdème était déjà très étendu et l'état général profondément atteint; il n'y a eu, par contre, qu'un seul décès

(1) Louis Fortineau, *Comptes rendus*, 30 mai 1910; *Annales de l'Institut Pasteur*, décembre 1910; *Gazette méd. de Nantes*, 1911, nos 8 et 12; *Presse médicale*, 14 août 1912; *Paris-Médical*, 28 septembre 1912; *Gazette méd. de Nantes*, 1913, nos 19, 20, 32 et 33.

(2) F. Marguery et L. Fortineau, *Gazette méd. de Nantes*, 1913, no 38.

parmi les malades atteint d'œdème malin, soit 11,1 pour 100, bien que la mortalité, dans cette forme particulièrement grave du charbon, soit, comme on le sait, de 98 pour 100.

L'examen bactériologique n'a pu être pratiqué que dans 17 cas, un certain nombre de nos confrères n'ayant pas eu, en effet, à leur disposition les moyens nécessaires pour pratiquer cet examen, mais la pustule maligne et l'œdème malin sont d'un diagnostic facile et les médecins, qui ont bien voulu utiliser notre méthode et qui exercent dans des centres industriels où l'on manipule fréquemment des produits charbonneux, possèdent tous pour cette raison une grande expérience du charbon professionnel.

Une injection de 10^{cm^3} suffit généralement à déterminer, au bout de quelques heures, la diminution de l'œdème ainsi qu'une amélioration notable de l'état général; mais parfois il est nécessaire de faire une seconde injection, comme le montre l'observation suivante, d'ailleurs très résumée, de M. le Dr Vignaud de Saint-Florent (de Saint-Junien) (*Presse médicale*, 14 août 1912) :

Un mégissier, âgé de 39 ans, est examiné au quatrième jour de l'évolution d'une pustule maligne siégeant à la région antérieure du cou et contenant de nombreux bacilles charbonneux. Traitement : cautérisation de la pustule, injection locale de solution iodo-iodurée autour de la pustule, injection d'une dose de 20^{cm^3} de culture pyocyanique stérilisée sous la peau du flanc. Le lendemain, l'œdème a considérablement augmenté. Le jour suivant, œdème énorme faisant le tour du cou, et s'étendant en haut jusqu'à la région frontale, en bas jusqu'à la troisième côte. Dyspnée et dysphagie intenses (44 respirations à la minute); la situation semble désespérée. On pratique une nouvelle injection de 10^{cm^3} de culture pyocyanique stérilisée; à partir de ce moment l'œdème diminue peu à peu, le malade respire plus facilement. La température, qui avait atteint 39°,9, s'abaisse progressivement et au bout d'une quinzaine de jours le malade est complètement rétabli.

Tous les autres cas observés antérieurement par le Dr Vignaud de Saint-Florent, dans lesquels il avait constaté de l'œdème de la glotte, s'étaient terminés par la mort.

L'injection sous-cutanée de cultures pyocyaniques stérilisées provoque une sensation de brûlure qui persiste pendant quelques minutes et qui fait place à une légère douleur que les malades comparent à celle d'une contusion. La peau devient rouge et douloureuse à la pression, les mouvements réveillent la douleur et l'on constate au bout de quelque temps, au niveau du point où l'on a pratiqué l'injection, l'existence d'un léger empâtement qui disparaît au bout de 24 heures.

La statistique globale des cas de charbon traité suivant notre méthode

nous donne une mortalité de 10 pour 100 (5 décès sur 50 cas). Elle serait donc en apparence moins satisfaisante que certaines statistiques récentes des cas de charbon traités par la sérothéraphie : c'est ainsi que M. Modot a rapporté, dans sa Thèse parue en 1911, une statistique portant sur 111 cas traités par le sérum et où la mortalité n'a été que de 3,5 pour 100; mais il convient de remarquer que toutes ces observations ont été recueillies à l'hôpital de Saint-Denis, ville où le charbon est des plus fréquents et où tous les cas suspects sont très rapidement diagnostiqués et peuvent être traités d'une façon précoce. Sans vouloir faire de comparaison entre la sérothérapie anti-charbonneuse, qui compte à son actif des guérisons dans des cas où la septicémie a été démontrée, et les injections de cultures pyocyaniques stérilisées, nous croyons pouvoir faire remarquer que tous les décès que nous avons eu à enregistrer ont été observés chez des malades traités tardivement et dont l'état général était déjà profondément atteint.

Nous pensons donc que, dans la pustule maligne aussi bien que dans l'œdème malin, les injections de ces cultures, pratiquées aussi rapidement que possible et renouvelées au besoin, sont capables, de même que chez l'animal, d'amener la régression rapide de l'œdème en même temps que l'amélioration de l'état général.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Synthèse biochimique de l'o-méthoxybenzylglucoside β et du m-nitrobenzylglucoside β*. Note de MM. **Em. Bourquelot** et **Alexandru Ludwig**, présentée par M. Jungfleisch.

La réalisation de la synthèse biochimique du salicylglucoside β (orthoxybenzylglucoside β [1]) et du géranylglucoside β [2]) dans l'acétone ont déjà montré que ce liquide peut être employé avec avantage comme dissolvant dans la glucosidification par l'émulsine.

Les deux synthèses que nous venons d'effectuer, celles de l'*o*-méthoxybenzylglucoside β et du *m*-nitrobenzylglucoside β en sont une preuve nouvelle, en même temps qu'elles permettent de prévoir que non seulement la saligénine et ses isomères, mais encore les dérivés de ces composés, dans

---

(1) Em. Bourquelot et H. Hérissey, *Synthèse biochimique, à l'aide de l'émulsine, d'un glucoside isomère de la salicine, le salicylglucoside β* (*Comptes rendus*, t. 156, 1913, p. 1790).

(2) Em. Bourquelot et M. Bridel, *Synthèse du géranylglucoside β à l'aide de l'émulsine; sa présence dans les végétaux* (*Comptes rendus*, t. 157, 1913, p. 72).

lesquels la fonction alcool se trouve respectée, pourront être aussi, par voie biochimique, combinés au glucose.

o-méthoxybenzylglucoside β. — $CH^3.O_1 - C^6H^4 - CH^2O.C^6H^{11}O^5_2$. — On a d'abord préparé le dérivé méthylé de la saligénine,



$$CH^3.O_1 - C^6H^4 - CH^2.OH_2,$$

en suivant la méthode ordinaire, c'est-à-dire en faisant dissoudre de la saligénine dans une solution de potasse dans l'alcool méthylique et en traitant cette solution par l'iodure de méthyle. On a fait, d'autre part, une solution de glucose dans l'acétone aqueux, composée de : glucose, 2^g ; acétone aqueux à 80 pour 100 en poids (acétone, 80^g ; eau, 20^g), quantité suffisante pour faire 100^{cm^3} ; après quoi, on a préparé la solution suivante :

Alcool *o*-méthoxybenzylique	74^g
Solution acétonique de glucose, quantité suffisante pour...	250^{cm^3}

à laquelle on a ajouté $2^g,5$ d'émulsine et qu'on a abandonnée à la température du laboratoire.

L'examen polarimétrique de cette solution jusqu'au moment où l'équilibre a été atteint, c'est-à-dire jusqu'au 33e jour, a donné les résultats suivants :

Durée de la réaction	0 j.	3 j.	7 j.	17 j.	22 j.	33 j.
Rotation ($l = 2$)...	+1°30′	+1°10′	+1°	+50′	+45′	+32′

soit un mouvement vers la gauche de 58′.

Après filtration du mélange, on a retiré l'acétone par distillation au bain-marie. On a distillé ensuite sous pression réduite jusqu'à consistance sirupeuse, on a enlevé la méthylsaligénine avec de l'éther, puis on a repris par l'eau et ajouté de la levure pour détruire le glucose non combiné.

La fermentation terminée, on a filtré, distillé à sec sous pression réduite et repris le résidu à l'ébullition par 30^{cm^3} d'éther acétique. Par concentration de la solution éthéro-acétique, le glucoside a cristallisé ($0^g,750$). On l'a purifié par une nouvelle cristallisation dans le même véhicule et l'on a obtenu $0^g,452$ de produit pur.

L'*o*-méthoxybenzylglucoside β cristallise en longues aiguilles radiées, incolores. Il est inodore et possède une saveur très amère. Il est assez soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool. Il fond nettement au bloc Maquenne à 127°-128°. Chauffé à 100° pendant plusieurs heures, il n'a pas perdu de poids. Il est lévogyre et son pouvoir rotatoire a été

trouvé : $\alpha_D = -52°,24$

($p = 0^g,295$; $v = 25$; $l = 2$; $a = -1°14'$; $t = +18°$.)

Il ne réduit pas la liqueur cupro-potassique.

Il est assez rapidement hydrolysé lorsqu'on chauffe à 100° sa solution aqueuse renfermant 3 pour 100 d'acide sulfurique.

A une solution aqueuse d'*o*-méthoxybenzylglucoside β, renfermant $1^g,180$ de ce composé pour 100^{cm^3}, on a ajouté un égal volume d'une macération filtrée d'émulsine à 1^g pour 100^{cm^3}. En moins de 10 heures, l'hydrolyse était presque terminée. La rotation ($l = 2$) avait passé de $-37'$ à $+20'$.

m-nitrobenzylglucoside β. — $AzO^2_1 - C^6H^4 - CH^2O.C^6H^{11}O^5_3$. — On a employé 170^g d'alcool *m*-nitrobenzylique $AzO^2_1 - C^6H^4 - CH^2.OH_3$ qu'on a fait dissoudre dans de la solution acétonique hydratée de glucose (à 2^g pour 100^{cm^3}) de façon à avoir un liquide renfermant 30^g de cet alcool pour 100^{cm^3} (en tout 566^{cm^3} environ). On a ajouté $5^g,66$ d'émulsine et abandonné le mélange à la température du laboratoire.

La rotation droite a diminué peu à peu, et lorsque l'équilibre a été atteint, ce qui a demandé 21 jours, elle avait passé de $+1°40'$ à $+46'$. Il y avait donc eu un mouvement vers la gauche de $54'$.

On a filtré et continué l'opération comme pour le glucoside précédent. Il convient de noter seulement que la fermentation, par la levure, du glucose resté libre, s'est faite beaucoup plus lentement que dans les cas semblables. On a même dû ajouter une nouvelle quantité de levure. Il est possible que cela tienne à la présence du composé nitré.

Quoi qu'il en soit, le produit sec, restant après la distillation du liquide soumis à la fermentation, a été repris à l'ébullition par 500^{cm^3} d'éther acétique, et la solution distillée a laissé comme résidu $0^g,950$ de glucoside impur. Une deuxième reprise en a fourni encore $0^g,200$.

Pour purifier ce glucoside, on l'a fait recristalliser par refroidissement de sa solution saturée dans l'eau bouillante. On en a obtenu $0^g,90$.

Le *m*-nitrobenzylglucoside β se présente en cristaux prismatiques massifs, légèrement teintés de jaune paille. Il est inodore, très amer. Il est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante; peu soluble dans l'alcool ; à peine soluble dans l'éther acétique. Il fond au bloc Maquenne, très nettement, à $+157°$-$158°$.

Chauffé pendant 4 heures à 100° il n'a pas perdu de poids.

Son pouvoir rotatoire a été trouvé : $\alpha_D = -52°,59$

($p = 0^g,3565$; $v = 25$; $l = 2$; $a = -1°30'$; $t = +18°$).

Comme l'o-méthoxybenzylglucoside β, il ne réduit pas la liqueur cupro-potassique. On sait qu'au contraire le salicylglucoside β, qui a une fonction phénol libre, est nettement réducteur.

Il est très difficilement hydrolysé à 100° par l'acide sulfurique étendu à 3 pour 100. En 3 heures, l'hydrolyse n'avait atteint que $\frac{21}{100}$ du produit.

Par contre, il est rapidement hydrolysé par l'émulsine. A une solution aqueuse de m-nitrobenzylglucoside β, renfermant $1^{g},4260$ de ce glucoside pour 100^{cm^3}, on a ajouté volume égal d'une macération filtrée d'émulsine à 1^{g} pour 100^{cm^3}, et, à la température du laboratoire, l'hydrolyse était pour ainsi dire terminée en moins de 10 heures. La rotation avait passé de $-45'$ à $+24'$.

GÉOLOGIE. — *Tectonique des environs de Castellane (Basses-Alpes).* Note de M. **Adrien Guébhard**, présentée par M. A. Carnot.

Convaincu, par l'usage sur le terrain de la Feuille 224 (Castellane) de la Carte géologique de France, qu'une figuration beaucoup plus précise était indispensable pour arriver à des interprétations plus réelles, j'ai consacré six mois pleins à l'étude, autour de tous les centres habitables, du pays compris entre les méridiens de Senez et Demandolx, d'une part, les parallèles de Taloire et Saint Julien, de l'autre. Résumant ensuite au $\frac{1}{80000}$ mes levés, faits aux échelles cadastrales de $\frac{1}{1250}$ à $\frac{1}{10000}$, j'ai obtenu une carte dont le degré d'approximation, sans être encore absolu, impose des conclusions si parfaitement inattendues qu'il me semble utile d'en exposer ici les grands traits.

Ce qui frappe au premier aspect, c'est la subdivision de toute la région en compartiments, à la fois tectoniques et orographiques, dont les formes diverses sont exclusivement déterminées par les recoupements ou raccordements de deux seuls systèmes de lignes de fracture, l'un orienté d'E-NE à W-SW, et l'autre de NW à SE. Or, ce sont là les directions bien connues, en Provence, des plissements d'origine soit pyrénéenne, soit alpine. Et comme, d'autre part, maints indices (notamment les rapports du Nummulitique des Brayals avec sa bordure jurassique occidentale; *voir* coupes I-III) attestent visiblement l'action successive de deux mouvements distincts, il ne saurait subsister de doute : toute cette tectonique, donnée pour si compliquée, se réduit à la simple superposition interférentielle, déjà observée

ailleurs ([1]), des grands plissements anté-burdigaliens à ceux de la fin du Lutétien, sans même qu'apparaissent ici les complications post-burdigaliennes ([2]) et fin-pliocènes ([3]), qu'il est nécessaire *et suffisant*, d'envisager en des pays voisins, antérieurement cartographiés ([4]), pour éviter le trop facile recours à d'imaginaires charriages.

Mais ce qu'il y a de plus surprenant, c'est qu'au lieu de manifestations prédominantes de la composante tangentielle des mouvements orogéniques, c'est absolument le contraire qui se révèle ici à une observation impartiale.

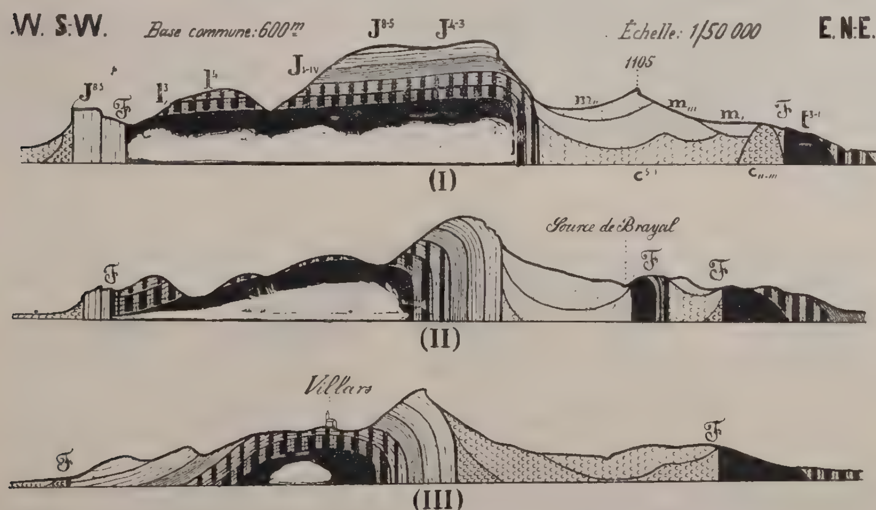


Fig. 1. — Coupes *suivant les axes* des plis du plateau de Villars-Brandis.
(I), suivant l'axe anticlinal supérieur; (II), anticlinal moyen; (III), synclinal de la Clue.

Tous les plis, grands ou petits, alpins ou pyrénéens, observables dans leur intégrité bilatérale, avec charnière conservée, non faillée, se montrent parfaitement droits, sans traces d'une poussée dissymétrique.

Il est vrai qu'il est de mode d'attribuer d'office à celle-ci la communauté

([1]) ÉMILE HAUG, *De la coexistence, dans le bassin de la Durance, de deux systèmes de plis conjugués, d'âge différent* (*Comptes rendus*, 17 juin 1895).

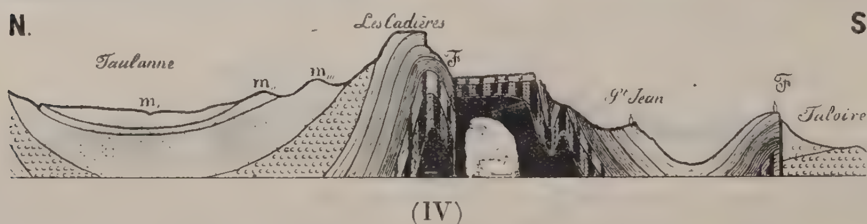
([2]) CH. DEPÉRET et A. GUÉBHARD, *Sur l'âge des Labradorites de Biot* (*Bull. Soc. géol. de France*, 4e série, t. II, 1902, p. 885-899).

([3]) A. GUÉBHARD, *Sur l'altitude des poudingues du Delta du Var* (*Bull. Soc. géol. de France*, 4e série, t. IV, 1904, p. 168).

([4]) A. GUÉBHARD, *Carte géologique au $\frac{1}{80000}$ du Sud-Ouest du département des Alpes-Maritimes* (*Congr. géol. international*, VIIIe Session, 1900, pl. VI).

d'orientation que présentent d'ordinaire les fronts de rupture des nappes soulevées; mais, ici, les deux plus importantes de ces *barres*, entre Saint-Pierre et le Pioulet, regardent juste à rebours. Et plusieurs autres montrent, soit en placage remontant sur leur front (ravin de Sionne), soit en mur d'arrêt dressé au-devant (la Colle de Castillon), soit en bordure encaissante (plateau de Villars-Brandis; *voir* coupes I-III), des bancs bien droits qui, en plan, jouent les « substratum », ou les « étirements de flanc inverse », alors que la fragilité même de leur équilibre vertical atteste qu'ils n'ont jamais subi de sérieuse poussée horizontale.

En réalité, pour peu qu'on examine de près tous ces accidents, en appliquant sans prévention à la physique de la Terre les règles d'observation de la physique des laboratoires, on n'a plus la suggestion, ni d'une « poussée » horizontale, ni d'étirements par « déversement », mais de simples « failles



(IV)

Fig. 2. — Coupe *en travers* des plis de Villars-Brandis.

et soulèvements », tels que les avait bien vus d'emblée, dans leurs effets, sinon dans leurs causes, le gros bon sens de nos pères. Quant au mécanisme causal, c'est aussi de l'observation des faits qu'il émane immédiatement, tant sont frappantes les allures intrusives de *lave à froid* des masses molles du Trias et du Lias inférieur, dont le magma plastique et semi-fluide, mis sous pression en vase clos par les contractures de la lourde carapace jurassique, n'a pu faire autrement que de jouer le rôle pseudo-volcanique de tout puissant piston hydraulique, pour soulever les morceaux disjoints d'une nappe craquelée, tout en fuyant par toutes les issues, infiltrant de bavures les fentes les plus serrées (faille des Combes de Senez au Gipas), saillant par les moindres cheminées (Brayals), arrêté parfois par une chape résistante, comme à l'Est de La Garde et à la descente de Saint-Pierre, où l'érosion artificielle des talus de la route a mis à jour, aux kilomètres 120 et 85,4, chacun sur le trajet d'une ligne de fracture, de minimes pointements de gypse triasique, complètement encapuchonnés par le Néocomien.

Comment expliquer autrement que par un soulèvement en bloc du plateau tout plissé de Villars-Brandis (coupe IV) son emboîtement, en parfaite discordance à l'Ouest (coupes I-III), derrière une mince muraille de Jurassique supérieur, de direction alpine, reliant, par un double gauchissement remarquable du Tithonique, les fonds de synclinaux provençaux de Berbené et de la Clue de Saint-Jean?

Bien d'autres faits pourraient être allégués; mais la démonstration est suffisante de l'inapplicabilité, au cadre spécial étudié, d'hypothèses qui peuvent avoir, ailleurs, leur raison d'être, mais qui ne sauraient se concilier ici avec les indices matériels du jeu physique très simple par lequel a été mis dans son état présent un large morceau de nappe jurassique autochtone, reconstituable, à la rigueur, théoriquement, dans ses phases successives de déformation.

PALÉONTOLOGIE. — *Sur l'origine des lames cunéiformes des molaires d'éléphants*. Note de M. **Sabba Stefanescu**.

Sous le nom de *cunéiformes*, Hans Pohlig [1] a désigné les lames incomplètes qu'on trouve parfois intercalées entre les lames complètes de la couronne des molaires d'éléphants.

Pohlig ne s'est pas demandé quelle est l'origine de ces lames; il s'est contenté de déclarer que, dans la formule lamellaire précise des molaires, chaque cunéiforme doit être comptée comme moitié de lame.

Tout récemment, Wolfgang Soergel [2] a étudié la structure des molaires des espèces fossiles d'éléphants, mais puisque ses conclusions sont en grande partie tout à fait différentes des miennes, je ne les mentionne pas ici; je les exposerai dans un Mémoire que j'ai l'intention de publier.

Mes recherches m'ont conduit aux résultats suivants :

I. J'ai démontré ailleurs [3] que la couronne des molaires d'éléphants est formée de deux rangées longitudinales de tubercules, et que chaque lame complète de la couronne de ces molaires n'est qu'une paire de tubercules congénères, plus ou moins fusionnés par leurs côtés internes.

---

[1] *Dentition und Kraniologie des* Elephas antiquus *Falc.*, 1888, p. 148.

[2] *Elephas trogontherii* Pohl. und *Elephas antiquus* Falc., 1912.

[3] *Comptes rendus*, t. 157, p. 735.

Sur la face radicale de la couronne, la lame complète est limitée antérieurement et postérieurement par une crête bilobée. Les deux lobes de chaque crête sont séparés par une échancrure située dans le plan de symétrie bilatérale de la couronne et de la lame, et en même temps dans le plan de fusion ou de séparation de deux tubercules congénères.

Généralement les deux tubercules congénères se développent plus ou moins également; souvent un tubercule se développe beaucoup plus que son congénère; rarement *un seul tubercule se développe normalement tandis que l'autre avorte complètement*. C'est là l'origine des lames cunéiformes.

La lame cunéiforme n'est formée que d'un seul de deux tubercules dont est formée la lame complète; elle mérite bien la dénomination de « Halblamelle », que lui ont donnée les paléontologistes allemands.

II. La lame cunéiforme est enchâssée entre deux lames complètes de la couronne, mais elle est située ou à droite ou à gauche du plan de symétrie bilatérale de la couronne, de sorte qu'elle n'est jamais coupée par ce plan.

III. Sur la face radicale de la couronne, la lame cunéiforme est révélée par la présence d'une demi-crête, formée par la rencontre de sa paroi antérieure avec la paroi postérieure du tubercule qui la précède.

IV. Dès son origine, la lame cunéiforme apparaît et se développe comme moitié de la lame; dans le cours de son développement elle ne subit aucun déplacement, mais elle pousse en avant le tubercule qui la précède et en arrière le tubercule qui lui succède; ces deux tubercules se courbent de telle façon que leurs côtés concaves se regardent.

Souvent la pression que la lame cunéiforme exerce ainsi en deux directions contraires déplace un plus ou moins grand nombre de tubercules de la même rangée, les antérieures en avant, les postérieures en arrière; de cette manière, elle provoque la flexuosité plus ou moins irrégulière des lames complètes.

En aucun cas la lame cunéiforme n'est l'effet des phénomènes de pression que les molaires exercent les unes contre les autres, durant leur période de croissance et de fonctionnement.

V. Les lames cunéiformes ne sont pas limitées à telle ou telle partie de la couronne; toutes les parties, antérieure, moyenne et postérieure de la couronne en peuvent présenter. Quelquefois les talons même se développent comme lames cunéiformes.

VI. Presque toujours les lames cunéiformes sont situées du côté convexe de la couronne, indifféremment si c'est le côté interne ou le côté externe. On doit donc conclure que ces lames rendent plus forte la convexité du bord correspondant de la couronne. Il n'est pas exclu pourtant que ces lames soient situées du côté concave de la couronne, lequel elles rendent convexe à leur endroit.

VII. Les lames cunéiformes ne sont spéciales ni aux molaires inférieures, ni aux molaires supérieures; ces deux sortes de molaires en présentent également.

STATISTIQUE. — *Sur huit cartes hydrographiques de la région normande.* Note de M. **Henri Bresson**, présentée par M. Léon Labbé. (Extrait.)

En exécution des prescriptions d'une circulaire du 4 juillet 1878, émanant de M. de Freycinet, alors Ministre des Travaux publics, une importante statistique des richesses hydrauliques de la France avait été entreprise dans chaque département. Bien que ce travail n'ait pas été publié, j'ai été autorisé à en prendre connaissance aux Archives du Ministère de l'Agriculture.

La statistique en question est, pour chaque département, divisée en deux parties : l'état A fournit les données permanentes des cours d'eau (longueurs, surfaces des bassins, versants, pentes, débits, etc.); l'état B donne la nomenclature des barrages d'irrigation et des chutes d'eau actionnant des usines hydrauliques.

D'ailleurs, depuis 1878, la situation a bien changé. A cette époque, la concentration de l'industrie dans de vastes établissements industriels outillés à la moderne entraînait l'abandon graduel des petites entreprises et la mise en chômage d'un nombre de plus en plus grand de barrages. Toutefois, il eût été trop coûteux de détruire ces barrages, bien qu'inutilisés, et c'est grâce à leur remise en activité à peu de frais que le nombre des petites installations hydro-électriques a pris en Normandie, depuis une vingtaine d'années, un développement rapide.

Cependant, beaucoup de barrages restaient encore sans emploi, ceux qui auraient pu les utiliser en ignoraient souvent l'existence. C'est pour en activer la rénovation que j'ai entrepris le recensement des chutes en activité et des chutes en chômage. Pour chacun des huit départements de la

région normande, j'ai dressé une carte mettant à jour les résultats de la statistique de 1878. Utilisant les données d'un recensement d'ensemble à la date de 1900, effectué par les services de la Statistique générale de la France, j'ai indiqué, sur des cartes, d'une part les usines en activité à cette date et de l'autre celles qui étaient alors en chômage. Un signe conventionnel distingue des autres les barrages actionnant des usines hydro-électriques. Ces dernières forment trois groupes : 1° les distributions publiques; 2° les usages particuliers; 3° les industries électriques proprement dites (fours électriques, fabriques d'accumulateurs, etc.), ainsi que les transports électriques réunissant deux chutes voisines pour une seule et même industrie; en voici la répartition par départements :

Développement du nombre des installations par départements et par groupes.

	Orne.	Eure-et-Loir.	Sarthe.	Mayenne.	Maine-(1)-et-Loire.	Manche.	Calvados.	Eure.	Totaux.
Distributions publiques	16	2	10	5	5	18	10	18	84
Propriétés...........	12	6	»	»	»	4	6	10	38
Industries, etc........	»	2	1	2	1	1	1	6	14
Totaux.......	28	10	11	7	6	23	17	34	136

Les progrès de l'utilisation des chutes d'eau de la région normande sont extrêmement rapides, comme on peut le constater, d'une année à l'autre. La répartition produite d'autre part tend encore à le prouver. Avant d'en faire hommage à l'Académie des Sciences, j'ai pris soin de compléter mon travail qui représente la situation à ce jour.

Répartition des installations par périodes quinquennales.

	De 1880 à						
	1884.	1889.	1894.	1899.	1904.	1909.	1914.
Nombre......	6	11	21	43	77	115	136

(1) La moitié située au nord de la Loire.

MM. J. de La Riboisière et J. de Lassus adressent une Note intitulée : *Sur un nouveau moteur rotatif sans mouvement alternatif.*

(Renvoi à la Commission d'Aéronautique.)

M. Maurice Gandillot adresse une Note relative à *Un moyen d'évaluer à distance la vitesse des corps lumineux en mouvement.*

(Renvoi à l'examen de MM. Violle et Villard.)

La séance est levée à 4 heures.

G. D.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus dans la séance du 6 avril 1914.

Statistique sanitaire de la France. 1[re] Partie : *Villes de* 5000 *habitants et au-dessus. Année* 1912; 27[e] année. (Ministère de l'Intérieur. Direction de l'Assistance et de l'Hygiène publiques.) Melun, Imprimerie administrative, 1913; 1 fasc. in-4°.

Carnegie Institution of Washington. *Contributions from the Mount Wilson Solar Observatory;* n[os] 70-76. (Extr. de *Astrophysical Journal;* t. XXXVIII et XXXIX, 1913 et 1914.) 7 fasc. in-8°. (Adressé par M. George-E. Hale. Présenté par M. Darboux.)

Cartes hydrographiques de la région normande (*Houille verte*), par Henri Bresson, 1902-1914 : Atlas composé de 10 feuilles pour accompagner les exemplaires de *La Houille verte*, offerts par l'auteur. Laigle, Imprimerie du *Nouvelliste de l'Orne;* 1 fasc. in-f°. (Présenté par M. Labbé.)

Annales de l'Institut océanographique (Fondation Albert I[er], Prince de Monaco), publiées sous la direction de M. Joubin; t. IV, fasc. 4-6. Paris, Masson et C[ie], 1914; 2 fasc. et 1 vol. in-4°.

Mémoires de la Société géologique de France. Paléontologie; t. XX, fasc. 3 et 4; t. XXI, fasc. 1. Paris, au Siège de la Société, 1913; 2 fasc. in-4°.

Les « Phycitinæ » de la région tunisienne, par Daniel Lucas. (Extr. du *XI[e] Congrès international de Zoologie*, tenu à Monaco du 25 au 30 mars 1913.) Rennes, imp. Oberthür, 1914; 1 fasc. in-8°.

Vérification des notions acquises sur la formation géologique des pays bordant la Méditerranée occidentale par l'observation de certaines races de Lépidoptères existant actuellement dans les régions précitées, par Daniel Lucas. (Extr. *id.*) Rennes, imp. Oberthür, 1914; 1 fasc. in-8°.

Études sur les eaux minérales de la Provence, par Joseph Pastour. Paris, Alfred Leclerc, 1913; 1 vol. in-8°.

Der Sternhaufen Messier 37, nach photographischen Aufnahmen am Bonnes Refraktor von F. Küstner und Ausmessungen von H. Stroele, bearbeitet von Hermann Giebeler. (*Veröffentlichungen der königlichen Sternwarte zu Bonn*, herausgegeb. v. Direktor Friedrich Küstner.) Bonn, Friedrich Cohen, 1914; 1 fasc. in-4°.

An account of the Echinoidea, by René Kœhler. (*Echinoderma of the Indian Museum;* part. VIII : *Echinoidea.*) Calcutta, mars 1914; 1 vol. in-4°.

Annales scientifiques de l'Université de Jassy; t. VIII, fasc. 1, février 1914. Jassy, H. Goldner, 1914; 1 fasc. in-8°.